Osaka University Knowledge Archive

Title	EPMA試料内の電子のふるまいとX線の発生に関する研究
Author(s)	村田, 顕二
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1556
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

ＥＰＭＡ試料内の電子のふるまいと
Ｘ線の発生に関する研究

村　田　顕　二

目次

第1章　緒論 ---------- 1

第2章　物質面照射電子のふるまい。 ---------- 4
2・1　Stopping power と range ---------- 4
2・2　電子の散乱に関する理論 ---------- 7
2・2・1　電子の拡散 ---------- 8
2・2・2　Multiple scattering の理論 ---------- 10
2・2・3　電子の散乱角度分布 ---------- 11

第3章　物質面照射電子のふるまいに関するモンテカルロ計算 ---------- 15
3・1　電子軌道モデル ---------- 15
3・2　モンテカルロ計算 ---------- 17
3・2・1　電子の散乱角度分布 ---------- 18
3・2・1・1　screening parameter β の決定 ---------- 19
3・2・1・2　single scattering cross section と screening angle ---------- 24
3・2・2　エネルギー損失とステップの長さ ---------- 25
3・2・3　結果 ---------- 27
3・2・4　depth of complete diffusion ---------- 30

第4章　X線発生函数 ---------- 33
4・1　トレーサー法 ---------- 33
4・1・1　原理 ---------- 33
4・1・2　試料作製 ---------- 34
4・1・3　測定結果 ---------- 35
4・1・4　蒸着膜密度の検討 ---------- 37
4・2　モンテカルロ法 ---------- 40
4・2・1　電離断面積 ---------- 40
4・2・2　結果 ---------- 41

4・3　角度分布の解析による方法 ---------- 43
4・3・1　角度分布測定装置 ---------- 43
4・3・2　測　定 ---------- 45
4・3・3　測定結果 ---------- 47
4・3・4　解析方法 ---------- 48
4・3・4・1　連立方程式による解 ---------- 48
4・3・4・2　最小自乗法 ---------- 49
4・3・4・3　Maximum seeking method ---------- 52
4・4　各方法の比較 ---------- 57
4・5　発生函数と電子のふるまい。 ---------- 60
4・5・1　電子軌道モデルから予想される発生函数 ---------- 60
4・5・2　depth of complete diffusion と発生函数の強度のピーク 60

第5章　結果のEPMAへの応用 ---------- 62
5・1　発生函数の定量補正への応用 ---------- 62
5・1・1　原子番号効果補正 ---------- 62
5・1・2　吸収効果補正 ---------- 64
5・1・3　蛍光励起効果補正 ---------- 66
5・1・3・1　特性X線による蛍光励起効果 ---------- 66
5・1・4　応用例 ---------- 67
5・2　その他の応用 ---------- 69
5・2・1　X線源の大きさ ---------- 69
5・2・2　試料電流による分析 ---------- 72
5・2・3　試料電流による分析の分解能 ---------- 73

第6章　総　括 ---------- 74

謝　辞 ---------- 77
参考文献 ---------- 78

第1章　緒論

Electron probe microanalyzer（以下EPMAと略する）は1951年Castaingによって、開発されたもので、直径1μm程度に細く絞られた電子線（Electron probe）を試料表面に照射し、発生するX線等を用いて、試料の微小部分の構成元素等に関する情報を得るもので、システムとして電子線を得るための電子光学系、電子の侵入に伴う拡散現象、および発生X線の検出の3つの要素を有している。従って、マイクロアナリシスの全体の性能は有限の大きさをもつ電子線により決定される分解能，拡散に帰因する分析精度、X線検出におけるS/Nなどによって評価されるべきものである。特に試料内部における電子のふるまいはEPMAによる定量分析の精度を決定する重要な要素であり、これらの問題を解決すべく努力がなされている。

電子の物質内侵入に伴なって起る種々の現象に関する研究は物理学の各分野において、しばしば見られるものであるが、特に高いエネルギーの場合には核物理学および放射線物理の発達により、理論的にも実験的にもかなりよく調べられてきた。

物質に侵入した電子は原子と相互作用をしながら方向変化とエネルギーの損失を受け、複雑なふるまいをなす。このような電子のふるまいは数学的にはTransport equationにより記述され、原理的にはこのequationを、与えられた境界条件の下で解くことにより、与えられるものである。

このTransport equationからsmall angle and multiple scatteringの仮定で導き出されたBethe, Rose and Smith（1938）の解はかなり限定された仮定にもかかわらず多くの重要な事実を明らかにした。

Bothe（1929）によりTransport equationとは別個に得られたFokker-Planck equationが彼等の解の特別な場合にすぎぬことが明らかにせられ、また特に"depth of complete diffusion"の概念が打ち立てられたことは複雑な電子のふるまいをモデル化する上にも大きな役割を果した。

Transport equationから出発し、電子の散乱角度分布を求めたMoliere（1938），Snyder & Scott（1959）等の取扱いもsmall angle and multiple scatteringを仮定したものであった。

このsmall angle and multiple scatteringの仮定はTransport equationを用いずに導かれた散乱角度分布についてのGoudsmit & Saundersonの理論（1940）により除かれたのであるが、これは後にLewis

(1950)により、Transport equation から導かれることが示された。

Lewis や Spencer (1955)の理論は複雑な拡散現象に関し、エネルギー損失を考慮し、small angle scatteringの仮定を用いずに Transport equation を扱ったより一般的なものであった。これらの理論は後になって Metchnik & Tomlin (1963) によりX線発生の計算に応用され、実験結果とのよい一致を得ている。

しかしながら、これらはいずれも infinite and homogeneous medium の条件での取扱いであり、backscattering を扱ってはいない。

Wang & Guth (1951) 等の Transport equation の、与えられた境界条件の下での解は原理的には厳密なものであるが、実際の使用に当っては、簡単化せずには評価することがむずかしく、十分な結果を与えることができない。

この様な状況の下で、最近の高速電子計算機は複雑な電子のふるまいの問題に対処しうる新しい手段であり、一つはこの Transport equation を数値解法によって求めることであり、他は random sampling による、いわゆるモンテカルロ法によりなされるものである。このうち、モンテカルロ法は high energy の分野で使用され (Sidei et al 1957, Leiss et al 1957, Perkins 1962 等)、かなりの成果を納めつつある。(Berger 1963).

以上のような、high energy に対して、発展させられた取扱いを EPMA のエネルギー領域 (5 ～ 50 KeV) に拡張して使用するためには、十分な考慮がなされねばならない。まず、single scattering cross section は Rutherford の散乱公式からわかるように、その大きさはエネルギーの自乗に反比例しており、エネルギーが小さくなるほど大きくなる。従って、散乱角度分布は high energy の場合より、更に広がりを示すこととなり、small angle and multiple scatteringのような仮定は適用できないことになる。しかも、この程度のエネルギーに対しては、Born 近似の適用限界を十分に心得ておく必要がある。

一方、電子の侵入に伴なうX線の発生に関しては古くから研究されてはいるが純粋に理論的に Transport equation と結びつけて扱われた例はない。極く初期のものでは単に観測強度から、試料内部のX線の発生に関する情報を得ていたにすぎない。(Kirkpatrick & Hare 1934 等)。しかしながら、マイクロアナリシスにおいて正確なX線の発生分布が要求されるようになって、特にこの方向に従って努力がなされてきた。蒸着膜作製の技術や厚さ測定の精度が向上し、EPMA のエネルギー領域でのX線発生分布を実験的に求めることが可能となり (Castaing & Descamps 1955)、また、既述のモンテカルロ法によっても徐々にその成果を上げつつある (Green 1963, Bishop 1965)。

しかしながら、モンテカルロ法による計算においても散乱角度分布としては実験データを用いて行ったものであり、純粋に理論式を適用したものではない。

以上のように、照射電子のふるまい、およびそれに伴うX線発生等の現象に関し、今日に至ってもまだ多くの未解決の問題が残されている。

本論文は、このような電子の試料内部におけるふるまいを考察し、また、その結果を用いて、EPMAによる分析の精度について研究を行ったものである。

まず、high energy に関して得られた multiple scattering の理論の適用性を，実験データをもとに比較検討を行い，この理論式を用いて、モンテカルロ計算を行った。更に、X線の発生に関しては、深さ方向の強度分布を

(i) 蒸着膜を用いる、トレーサー法，

(ii) X線強度の角度分布を解析する方法，

(iii) モンテカルロ法

により、考察を行った。得られた結果をEPMAの定量分析に応用する。

第2章　物質面照射電子のふるまい

本章では、第3章以下において電子のふるまいを考察する際に必要となる予備的知識を示す。まず、電子が物質内を進行する際に受けるエネルギー損失、いわゆる stopping power について述べ、この理論式より得られる電子の走行距離（range）を実験値と比較する。次に、照射電子のふるまいに関し、Transport equation から導かれる基礎概念をのべ，また，次章のモンテカルロ計算において重要な役割を果たす散乱角度分布の理論についてのべる。

2·1 Stopping power と Range

2·1·1 stopping power

物質面に照射された電子は物質を構成する原子と、弾性衝突，非弾性衝突およびクーロン場による制動を受け，その方向を変え、次第にエネルギーを失って、遂には静止するに至る。よく知られた Thomson－Whiddington（1912, 1914）の法則はこのような入射電子のエネルギー損失を実験結果から推定したもので、次式で与えられる。

$$E_0^2 - E_p^2 = c\rho x \quad \text{または} \quad \frac{dE_p}{dx} = \frac{c'}{E_p} \qquad (2\text{-}1).$$

ここで E_0 は電子の最初に有する運動エネルギーであり，c, c' は定数，ρ は物質の密度である。上式は透過電子流の測定において、かなりの広がりをもつエネルギー分布が最大値を示す時のエネルギーの値，いわゆる most probable energy E_p に対して、導かれたものであり、従って、単位距離を進む間に失う平均的なエネルギー損失と定義される stopping power として扱うことはできないが、次に述べる Bethe 則から近似的に導かれるものであり、定数Cに適当な値を用いることにより、実際的には十分な結果が得られ、表示式が簡単であるという理由によって、しばしば用いられてきた。

量子論的に求められた Bethe（1930, 1933）の理論によれば、運動エネルギー E を有する電子が単位距離を進む間に失う平均エネルギーは次式で与えられる。

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho}{AE}\cdot B \quad , \quad \text{但し} \quad B = Z\ln\frac{2E}{I} \qquad (2\text{-}2)$$

ここで　e：電子の電荷　，　A：原子量

N_A：avogadro 数　，　Z：原子番号

ρ：物質の密度　，　I：average excitation potential,

average excitation potential I を理論的に求めることは困難であるが Fermi-Thomas の場に対しては

$$I = KZ \qquad (2-3)$$

Z： 物質の原子番号

と計算される（Bloch 1933）. 定数 K は電子の straggling や scattering のため，正確に与えることはできないが、常にもこの I の誤差は（2−2）式から明らかなように，余り大きな値とはならない。今後 Wilson（1941）の得た次式を用いる。

$$I = 11.5\,Z \quad [\mathrm{eV}] \qquad (2-4).$$

Bethe の理論式の成立するエネルギー範囲については，

$$E > I_K \qquad (I_K \text{ は K 殻の電離エネルギー})$$

により制限され，厳密にはこれより小さいエネルギーでは次のように修正されなければならぬ（Livingston & Bethe 1937）. 即ち

$$B = Z \ln \frac{2E}{I} - 1.81 \ln \frac{2E}{I_K} \qquad (2-5)。$$

しかし、低い原子番号の元素を除いては修正値は余り大きくならないので（2−2）式をそのまま I_K より小さいエネルギー領域まで拡張して適用しても誤差の範囲で許されるであろう。

2·1·2 range

前述の如く，物質中を通過する粒子のエネルギー損失が求められると、これを用いて粒子の静止するに至るまでの距離を導き出すことができる。

一般に、初めエネルギー E_0 をもつ電子がそのエネルギーを E に減ずる間に進む距離 x は次式で与えられる。

$$x = \int_{E_0}^{E} \frac{dE}{dE/dx} \qquad (2-6)$$

$$= \frac{I^2 A}{8\pi e^4 N_A \rho Z} \left[E_i\left(2 \ln \frac{2E_0}{I}\right) - E_i\left(2 \ln \frac{2E}{I}\right) \right].$$

ここで $E_i(y)$ は logarithmic integral であり、Jahnke & Emde（1945）により、数表で与えられ，$|y| \gg 1$ に対しては次式の如く解析表示が可能である。

$$E_i(y) = (e^y/y)\left(1 + \frac{1}{y} + \frac{2!}{y^2} + \frac{3!}{y^3} + \cdots\right) \qquad (2\text{-}7)$$

従って、電子が全エネルギーを失うまでに走行する距離は(2-6)式で $E=0$ とおくことにより、求められるが

$$y = 2\ln\frac{2E}{I} \to 0 \quad \text{の時}, \quad E_i(y) \to -\infty$$

となって、不都合である。Worthington & Tomlin (1956)に従って、

$$E_i\left(2\ln\frac{2E}{I}\right) = 0 \quad \text{即ち} \quad E = 0.6I \qquad (2\text{-}8)$$

となるようなエネルギーの値を上限に選ぶならば(2-6)式の発散はさけられ、電子は実質的にその到達距離に近いところまで達していると考えられるであろう。この時、電子の range として、次式を得る。

$$R = \frac{I^2 A}{8\pi e^4 \rho N_A Z} \cdot E_i\left(2\ln\frac{2E}{I}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

定数を用いて、書きなおすと

$$R = 4.24\times10^{-10}\frac{ZA}{\rho} E_i\left(2\ln\frac{0.174V}{Z}\right) \qquad (2\text{-}10)$$

V：加速電圧

が得られる。

この range の値を実験値と比較することにより、間接的に stopping power の理論式を検討することができる。

透過電子流の測定によって、range を実験的に得ることができるが、このような測定においては、次のような四通りの定義が可能である(Cosslett & Thomas 1964)。

(i) Maximum range (R_{max})：
最大到達距離を示す電子に対して、定義される。

(ii) Practical range あるいは Extrapolated range (R_x)：
吸収曲線の直線部分を延長して、横軸(厚さ)を切る点を求める方法で実質的に電子の透過のない厚さを決定するものである。

(iii) Thomson-Whiddington range (R_{tw})：
すでに述べた most probable energy を有する電子の最大到達距離に相当するもので、通常(2-1)式で $E_p=0$ とおくことにより求められるものである。

(iv) Mean range (R_m):

任意の深さにおいて、電子の平均エネルギーを求めることができる。この平均エネルギーを有する電子の最大到達距離が mean range である。

Fig. 2-1 に R_x, R_m および Bethe の理論値を比較して示す。

Bethe の stopping power の式を積分して得られる range は mean range に相当するものであるが、この値と比較しても十分な一致が得られていない。これは散乱のため、電子は zigzag 運動をなし、実際の侵入深さは小さくなるからである。この scattering の効果を見積もることは困難であるが、このような効果を考え合せるならば、十分よい一致を示していると考えてよいであろう。

Bethe の stopping power の理論は、物質内通過電子のふるまいを考察する際に、大きな役割を果たすものであり、後述するモンテカルロ法においては、特に精度に影響を与える重要な要素となるものですでに多くの研究により、その適用性が十分認められていることは計算の精度を保障するものである。

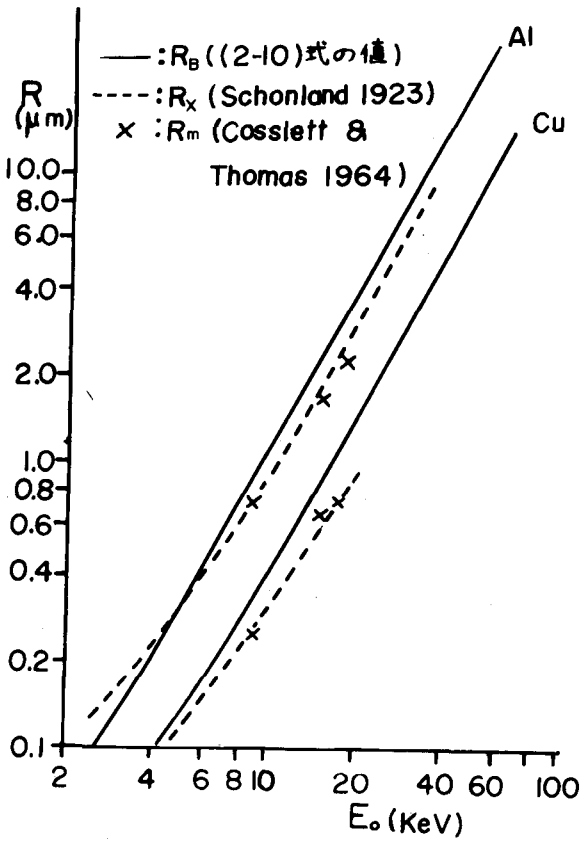


Fig. 2-1 Range の加速電圧による変化

2·2 電子の散乱に関する理論

複雑な電子のふるまいの記述は、極く初期の Lenard (1895, 1903) の簡単な吸収法則に始まり、実験物理等からの要請と相俟って発展してきた。しかし、これらはいずれも核物理学等の high energy を対象とした分野から発展してきたものであり、しかも理論的考察に関しては、霧箱中における衝突粒子の軌跡等の解釈に主力が注がれていたことによる当然の結果として、散乱角度に関する研究が多くみられる。その場合、物質内における電子の衝突現象は単なる single scattering の繰り返しであり、この single scattering cross section がエネルギーの自乗に逆比例しているということは、エネルギーが高くなるほど、small angle scattering の仮定は実験の説明に十分な仮定であった。しかしながら、照射電子のふるまいに関する厳密な取扱いは、現在でもまだ十分になされておらず、次章でのべるモンテカルロ法に大きな期待が寄せられている。上述の散乱角度

分布はこのようなモンテカルロ法において、重要なものとなるのである。

本節では、始めに、"complete diffusion"の概念を定量化したBethe et alの理論(1938)について述べ、次にTransport equationを無限媒質の条件で厳密解を得たLewisの理論(1950)，更に散乱電子の角度分布に関し、Transport equationを用いずに導き出したGoudsmit & Saundersonの理論(1940)について述べる。

2·2·1 電子の拡散

原子と衝突を起しながら、物質内を通過していく電子のふるまいはTransport equationによって記述される。

今、時間tに、ベクトル $\mathbb{r}$ で示される位置でベクトル $\mathbb{u}$ の運動方向をもつ電子の数を $f(\mathbb{r},\mathbb{u},t)\sin\theta d\theta d\varphi$ とする。ここで、θ,φ は単位ベクトル $\mathbb{u}$ の方向を与える。

この時、Transport equationは次のように表わされる。

$$\frac{\partial f}{\partial s} = \frac{1}{v}\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbb{u}\cdot \mathrm{grad}_r f$$

$$+\int \sin\theta d\theta d\beta N\sigma(\theta,v)\left[f(\mathbb{r},\mathbb{u}',t)-f(\mathbb{r},\mathbb{u},t)\right] \qquad (2\text{-}11)$$

ここで　v：電子の速度，

N：単位体積当りの原子の数，

$\sigma(\theta,v)$：速度vの電子のθ方向への散乱断面積，

θ：$\mathbb{u}$と$\mathbb{u}'$のなす角，

β：$\mathbb{u}$の方位角．

第一項は、電子の速度によって生ずるfの変化率を与え，第二項は、散乱により$\mathbb{u}$方向に移ってくる電子と$\mathbb{u}'$の方向に移っていく電子の数の差を与えている。

θの大きな値に対して、single scattering cross section $\sigma(\theta,v)$は小さな値となるので $\mathbb{u}'-\mathbb{u}=\mathbb{w}$ とおいた時

$$|\mathbb{w}| \fallingdotseq \sin\theta \fallingdotseq 2\sin\frac{\theta}{2} \ll 1$$

と近似することができる。この時、fを$\mathbb{w}$でTaylor展開すると

$$f(\mathbb{r},\mathbb{u}',t)-f(\mathbb{r},\mathbb{u},t) = w_x\frac{\partial f}{\partial u_x} + w_y\frac{\partial f}{\partial u_y}$$

$$+\frac{1}{2}w_x^2\frac{\partial^2 f}{\partial u_x^2} \quad \frac{1}{2}w_y^2\frac{\partial^2 f}{\partial u_y^2}+\cdots \qquad (2\text{-}12)$$

但し　$w_x = w\cos\beta$ ，$w_y = w\sin\beta$.

ここで、方位角 β について全ての項を平均すると w_x^2 ，w_y^2 の項が残り、(2−11)式は次のように書くことができる。

$$\frac{\partial f}{\partial S} = -\mathbf{u}\cdot \mathrm{grad}_r f + \Delta_u f/\lambda \qquad (2-13)$$

ここで

$$\frac{1}{\lambda} = \pi N \int \sin\theta\, d\theta\, \sigma(\theta, v)(1-\cos\theta) \qquad (2-14)$$

であり、λ は Transport mean free path といわれるものである。

今、厚さ d の平行平面板に垂直入射した電子のふるまいを考える。電子のふるまいは深さ x と角度 θ によって決定せられ，$\frac{\partial f}{\partial S} = \frac{1}{v}\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ の定常状態を考えると，

$$\Delta_u = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

を用いて、(2−13)式より次式が得られる.

$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial f}{\partial\mu} - \mu\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \qquad (2-15).$$

但し　$\mu = \cos\theta$

上式は熱伝導等の問題で扱われる Fokker-Planck equation であり、すでに Bothe (1929) により、別の方法で導き出されたものである。

Bethe et al はこの式をもとに透過率を求め，更に吸収の問題を扱うに及んで "depth of complete diffusion" の概念を定量化した。

物質面に入射した電子は原子と衝突をしながら徐々に入射方向から偏っていき，遂には拡散の状態ともいうべき at random な方向をとるようになる。距離 S だけ進んだ時の電子の運動方向の，入射方向からのずれの角 θ に関して次式が成立する。

$$\langle\cos\theta\rangle_{AV} = \exp\left[-2\int_0^S dS/\lambda\right] \qquad (2-16)$$

但し　$\langle\cos\theta\rangle_{AV}$ は $\cos\theta$ の平均を示す.

(2−16)式で　$\langle\cos\theta\rangle_{AV} = 1/2$ となった時を直線運動から拡散の段階への推移の点と定義した。エネルギーに関して考えるならば

$$\int_{E_d}^{E_0} \frac{dE}{\lambda\,|dE/dS|} = \frac{1}{2} \qquad (2-17)$$

を満足するエネルギー E_d となった深さで拡散が始まるということができる。

また、拡散の状態を仮定すれば、電子の total density を

$$F(\mathbf{r}, S) = \int d\mathbf{u}\, f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, S) \qquad (2-18)$$

$$\frac{\partial F}{\partial S} = -\frac{\lambda}{6}\Delta F \qquad (2-19)$$

が導かれる。

以上のように Bethe et al の理論においては、拡散状態の始まる直前から、拡散への過程は扱われておらず、このような空白は自から理論の適用限界を与えるものであって、背面散乱電子等の問題を扱うことはできないが、直線と考えられる運動から拡散への現象を明瞭に打ち出すことができた意義は大きい。このような電子のふるまいに対する単純なイメージは EPMA における X線発生分布への背面散乱電子の寄与を何らかの形で評価しようとする研究者に物理的意味を失わない簡単なモデルの発想を提供したものである。

2·2·2 Multiple scattering の理論

一方向から入射する電子に対して、(2-11) 式の Transport equation を back-scattering の取扱いを含む境界条件の下で解くことは非常にむずかしい問題であ，これらを考慮しない特殊な場合に限って解を得ることができる。Lewis (1950) の解もこのような条件の下で得られたものであり、無限媒質という条件はすでに背面散乱電子の取扱いを除いたものであるから、プレートや薄膜に対する取り扱いではないということを意味する。このような非現実的な取扱いにもかかわらず、後述するモンテカルロ法においては有効な理論を提供してくれるものである。

原点から $\theta = 0$ 方向に動き出した一個の電子に対して，

$$f(\mathbb{r}, \mathbb{u}, 0) = \delta(\mathbb{r}) \cdot \delta(\mathbb{u}) \qquad (2-20)$$

の初期条件が与えられる。この条件で (2-11) 式を解く。今、電子の散乱角度分布を求めるために $\mathbb{r}$ について $f(\mathbb{r}, \mathbb{u}, t)$ を積分する。$\mathbb{u}$ の代りに (θ, φ) を用い，t の代りに電子の実際の通過距離 s を用いて変数変換をおこなうと，

$$F(\theta, \varphi, s) = \int f(\mathbb{r}, \theta, \varphi, s)\, d\mathbb{r} \qquad (2-21)$$

が得られ，$F(\theta, \varphi, s) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ は s なる距離を進んだ電子の (θ, φ) 方向に存在する確率を与える。

Legendre の多項式展開を用いて、φ に関しては散乱は軸方向に対称であることより、(2-11)式を解くと次式が得られる。

$$F(\theta, s, v) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot P_l(\cos\theta) \exp - \int_0^s r_l\, ds \qquad (2-22)$$

ここで
$$\kappa_\ell = 2\pi N \int_0^\pi \sigma(\theta, v)\left[1 - P_\ell(\cos\theta)\right]\sin\theta\, d\theta \qquad (2\text{-}23)$$

$P_\ell(\cos\theta)$: Legendre の多項式

(2-22)式を見てわかるように，$F(\theta, S, v)$ の収束は $\int_0^S \kappa_\ell\, dS$ の大きさに依存している。この量は次式から明らかなように mean scattering angle に対応したものであり，従って (2-22)式は multiple scattering から要求されるように散乱回数が一定以上多くないと成立しない。

$$\langle P_\ell(\cos\theta)\rangle_{AV} = \exp\left(-\int_0^S \kappa_\ell\, dS\right) \qquad (2\text{-}24)$$

Bethe et al (1938) の complete diffusion の深さを決定するために用いられた $\langle\cos\theta\rangle_{AV}$ の値は上式の $\ell = 1$ の場合に対応しており、(2-24)式は一般式であることがわかる。

更に Lewis は空間分布に関し、次式で示される モーメントを導き出している。

$$\langle z\rangle_{AV} = \int_0^S h_1(\sigma)\, d\sigma \qquad (2\text{-}25)$$

$$\langle x^2 + y^2\rangle_{AV} = \frac{4}{3}\int_0^S d\sigma\, h_1(\sigma)\int_0^\sigma d\tau\left[1 - h_2(\tau)\right]/h_1(\tau)$$

これらの値は X 線発生の問題に Metchnik & Jomlin (1962) により、取り上げられて、よい結果が得られているということは興味深い。

2·2·3 電子の散乱角度分布

Goudsmit & Saunderson (1940) は Lewis の理論に先立って、透過電子の散乱角度分布を個々の散乱の重なりとして非常に直感的なイメージに基ずいて導き出した。

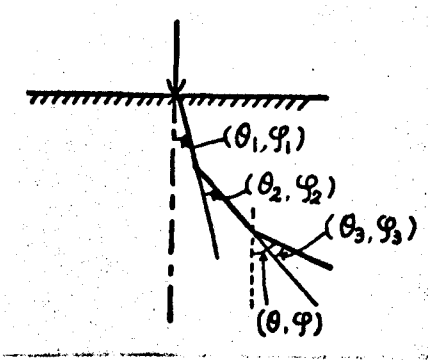


Fig. 2-2 多重散乱過程

物質表面に入射した電子が n 回の散乱を蒙って、入射方向と θ の角をなしていると考える。(Fig. 2-2) この時，θ は個々の散乱 (θ_1, φ_1), (θ_2, φ_2), ・・・, (θ_n, φ_n) の重なりであって，まず第一回の散乱により，θ_1 が得られ，第二回目の散乱 θ_2 により，次式から，θ' が得られる。

$$\cos\theta' = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi_2 \qquad (2\text{-}26)$$

第三回目の散乱（θ_3, φ_3）と θ' を用いて、順次同様な関係が成立し、最終的に $\cos\theta$ の値が得られる。このような関係に対しては Legendre の多項式の性質をそのまま適用することができる。即ち Legendre の函数の加法定理を用いて、次式のような関係が得られる。

$$P_\ell(\cos\theta') = P_\ell(\cos\theta_1) P_\ell(\cos\theta_2) + 2\sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(\cos\theta_1) P_\ell^m(\cos\theta_2) \cos m\varphi_2 \qquad (2\text{-}27)$$

ここで、個々の散乱は φ に関しては対称と考えられるので、両辺の平均値をとると左辺の $\cos m\varphi_2$ を含む項は零になり、最初の項だけが残る。

エネルギー損失を考えないならば

$$\langle P_\ell(\cos\theta')\rangle_{AV} = \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV} \langle P_\ell(\cos\theta_2)\rangle_{AV} = \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}^2 \qquad (2\text{-}28)$$

同様な操作を n 回繰り返すならば、

$$\langle P_\ell(\cos\theta)\rangle_{AV} = \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}^n \qquad (2\text{-}29)$$

が得られる。

Legendre の函数による多項式展開を行うに当って，$\langle P_\ell(\cos\theta)\rangle_{AV}$ の最終的な平均値は種々の n について考慮されねばならない。即ち、n 回の散乱を起す確率を $W(n)$ とし，これらに対する平均値を G_ℓ で表わすと次のように全ての n についての和をとることにより求めることができる。

$$G_\ell = \sum_{n=0}^{\infty} W(n) \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}^n \qquad (2\text{-}30)$$

Legendre の多項式展開を用いて，θ 方向の単位立体角内に散乱される強度は次式で与えられる。

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \cdot G_\ell \cdot P_\ell(\cos\theta) \qquad (2\text{-}31)$$

ここで、$f(\theta)$ は

$$2\pi \int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta \, d\theta = 1$$

になるように規格化する。

次に G_ℓ について検討する。

単位体積中の原子の数を N, single scattering cross section を $\sigma(\theta)$ とすると、距離 S を通過した時の平均の衝突回数 ν は次式のように求まる。

$$\nu = NS\iint \sigma(\theta)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$= 2\pi NS\int \sigma(\theta)\sin\theta\, d\theta \qquad (2-32).$$

単一の電子が順次蒙る衝突は独立事象と考えられるので、n 回の衝突をなす確率 $W(n)$ は、ポアッソン分布で与えられる。

$$W(n) = e^{-\nu}\nu^n/n! \qquad (2-33).$$

ここで、注意すべきことは同一の通過経路長 S をとる電子に対しては厳密に上式は成立するが、薄膜の場合には入射方向からの偏りが大きくなるほど走行距離が大となるので、誤差を生ずる。しかし、その誤差も complete diffusion のような状態に近くなければ結果に与える影響は余り大きくならない。

(2-30) 式および (2-33) 式により、

$$G_{\pi\ell} = \sum e^{-\nu}\nu^n \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}^n / n!$$

$$= e^{-\nu Q_\ell} \qquad (2-34)$$

但し $\quad Q_\ell = 1 - \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}$

更に

$$\nu Q_\ell = \left(2\pi NS\int \sigma(\theta)\sin\theta\, d\theta\right)\left(1 - \langle P_\ell(\cos\theta_1)\rangle_{AV}\right)$$

$$= S\cdot 2\pi N\int \sigma(\theta)\left(1 - P_\ell(\cos\theta)\right)\sin\theta\, d\theta$$

$$= \kappa_\ell \cdot S \qquad (2-35)$$

となり、$f(\theta)$ は丁度 Lewis の式 (2-22) で

$$\int_0^S \kappa_\ell\, dS \fallingdotseq \kappa_\ell S \qquad (2-36)$$

とおくことに対応している。即ち、微小な S に対し、エネルギー損失は無視し、しかも直線コース S をとると仮定した場合に得られるものと同一である。

Small angle scattering の仮定の下に導き出された Molière (1948) や Snyder & Scott の理論 (1949) はこの Goudsmit & Saunderson の理論 (1940) および Lewis の理論 (1950) の近似として導き出されることは、

Bethe (1953) や Lewis (1950) によって指摘されてきたことであり, high energy の場合には、この仮定は有効なものとなり、実験結果ともかなりよい一致を示している。しかし、後に扱う数10 KeV のエネルギー領域では適用することができなく、少なくとも Goudsmit & Saunderson によって、得られた走行距離の等しい (equal total path length) 電子に対して、small angle scattering の仮定を除くことのできる理論がより望ましいと云える。しかも、実験との比較に際し、等しい走行距離という非現実的な仮定に対し、次章でのべるモンテカルロ計算においては、そのまま、仮定が正しい取扱いとなることは興味あることである。

第3章　物質面照射電子のふるまいに関するモンテカルロ計算

前章で述べたように、電子のふるまいを十分に知る為には厳密な境界条件の下での Transport equation の解が必要である。しかし、厳密な解析解は難解な問題とされており，特に backscattering を考慮に入れると非常に困難になる。この様な状況の下で、最近の電子計算機のめざましい発展は電子のふるまいに関する複雑な問題に対処しうる新しい手段を提供するものであり、一つはこの Transport equation を数値解法によって求めることであり、他は random sampling による，いわゆるモンテカルロ法によって、なされる。このうち、モンテカルロ法は多くの分野で用いられ，その有用性が十分に認められている（参照：宮武・中山著"モンテカルロ法"等）。問題の電子のふるまいに対しても、変数が多く、困難を伴う数値に比べ、はるかに直接的で、容易であり現在最も有力な手段である。前章の equal total path length という、非現実的な場合に厳密な解を与える Lewis および Goudsmit & Saunderson の理論がそのままモンテカルロ法に利用することが可能となり、十分な結果を期待することができるのである。問題は high energy の場合に発展させられた理論の EPMA のエネルギー領域（5～50 KeV）での適用性を十分検討しなければならない。

本章では、前章で述べた電子の散乱角度分布の理論の適用性を考察し，これを用いてモンテカルロ計算を行う。まず、電子のふるまいを簡単化したモデルについて概説し，モンテカルロ法で用いるモデルとの対比を行う。次に、計算の過程を述べ、結果を実験と比較する。

3・1　電子軌道モデル

Transport equation の厳密解を得ることは非常に困難であり、個々の電子のふるまいを簡単なモデルで取り扱おうという試みもなされてきた。中でも Archard (1961) の diffusion model は非常に簡単なモデルにもかかわらず直感的で電子の侵入に関連する諸々の現象を理解する上において、有益な情報を与えてくれるものである。物理的意味を失わないモデルが明らかによい結果を与えるものである。

(i) 種々のモデル

Fig. 3-1 に種々のモデルを示す。(a) に示すモデルは、その全エネルギーを失うまで全く偏向することなく進むと考えられたもので、最も簡単なものである（Davis 1918）。

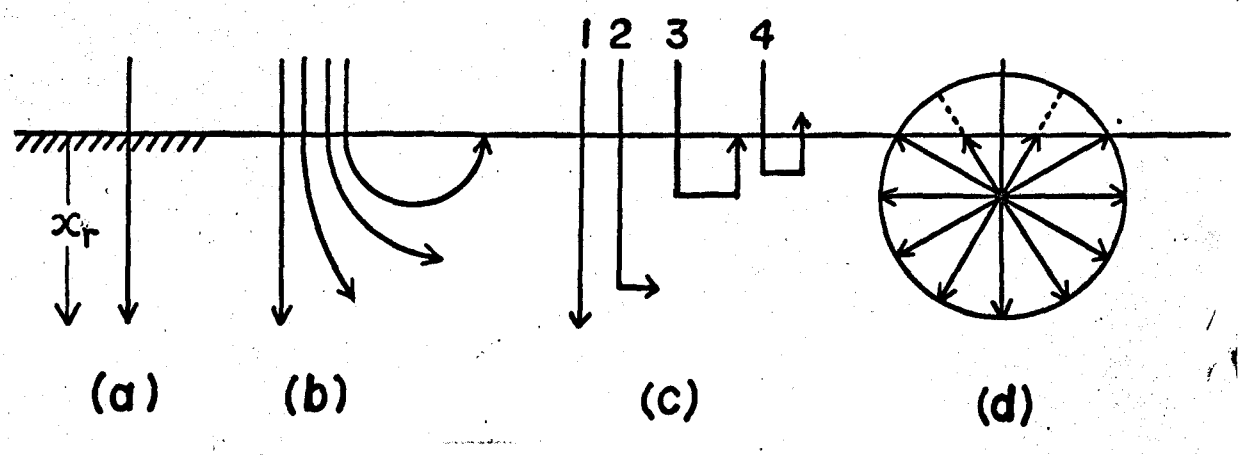


Fig. 3-1　電子軌道モデル

(b)は、より physical image に近いもので、(C)はこれを更に簡単化して、いくつかの典型的な経路を考えている。銅元素で、加速電圧に対する発生光量子の数の変化を実験値と比べて、③の経路のみの場合がよく適合することが知られている(Archard 1960)。

(ii) Archard の diffusion model

Bethe et al (1938)は "depth of complete diffusion" を電子の入射方向からの平均のずれの尺度を示す $\cos\theta$ の平均値が

$$\langle \cos\theta \rangle_{AV} = \frac{1}{e} \qquad (3-1)$$

となる深さと定義した。

Archard は、このような physical image を更に簡単化して、Fig. 3-1(d) のようなモデルを考えた。即ち、電子は depth of complete diffusion に至るまで直線運動をつづけ、この深さから電子は拡散状態に入り、その運動は一様に放射状に進むとした。Bethe et al の (2-17) 式をもとに、拡散が始まる深さ x_d として、次式を得た。

$$x_d = \frac{40}{7Z} \cdot x_R \qquad (3-2)$$

ここで　Z : 原子番号　,　x_R : range

さらに、このようなモデルからの当然の帰結として、半頂角 θ の立体角内に含まれる電子を背面散乱電子 (backscattered electron) と考えた。背面散乱係数 η は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{x_d}{x_R - x_d}\right] \qquad (3-3)$$

(3-2)式を用いて，η の Z に対する依存性を導き出すことができる。このようにして得られた η は実験結果とかなりよく一致する。しかしながら、このモデルは当然 Bethe et al の small angle and multiple scattering の仮定を含むものであり、large angle and single scattering の電子に対する考慮がなされていない。実験により得られる背面散乱電子は高いエネルギーのものがかなりの部分を占めているのに反して、モデルから予想されるエネルギーは非常に小さいものであるということは、この large angle and single scattering を無視したことに原因がある。その他、いくつかの難点が存在するとはいえ、非常に適確に電子のふるまいに関する physical image を与えてくれるものであり 今なお X線発生等の計算に十分な手段として、用いられているのである。このような電子軌道モデルから予想される X線発生函数については次章でのべる。

以上のモデルは無数に考えられる電子の散乱過程を特定の軌道で置きかえる操作に相当し、このような簡単化から起る種々の欠点をさけることはできない。モンテカルロ法は、このような欠点をさけるために、十分多くの可能な電子の散乱過程を追跡し、その平均として現象を扱えることができる。

3·2 モンテカルロ計算

物質表面に垂直入射した電子は多数回の散乱を蒙り、方向変化をなしつつ、原子との非弾性衝突により、エネルギーを消耗していく。一部は何回かの散乱の後、表面から背面散乱電子として放出される。残りのものは試料内で全エネルギーを失う。Fig. 3-2 はこの複雑な電子のふるまいをモンテカルロ法で考察するために、散乱過程をモデルで示したものである。

P_0 に垂直入射した電子は多数回の散乱の後、ある確率で P_1 の位置に見い出される。P_1 は入射方向に対して、(ω_0, φ_0) の角度で指定される。この間 $\overline{P_0P_1}$ は十分小さい値 ΔS_0 にとり、電子は一定エネルギー E_0 で直線運動をするものと考える。更に $\overrightarrow{P_0P_1}$ の方向から、$E_1 (= E_0 + (dE/dS)\Delta S_0)$ のエネルギーで入射するものと考え、P_1 で散乱角 (ω_1, φ_1) が決定される。以下、同様な操作で電子の全行路を完成する。この時、一般に i 番目のステップでの電子が物質面に垂直方向にとられた Z 軸となす角 θ_i はよく知られた次の式で表わされる。

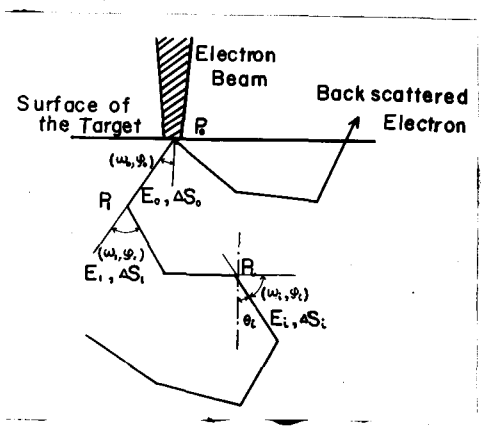


Fig. 3-2 モンテカルロ計算における電子軌道モデル

$$\cos\theta_i = \cos\theta_{i-1}\cos\omega_i + \sin\theta_{i-1}\sin\omega_i\cos\varphi_i \qquad (3-4)$$

従って、電子が i ステップ番目で Z 方向に進んだ距離 Z_i は次式で求まる。

$$Z_i = \sum_{k=1}^{i} \Delta S_k \cdot \cos\theta_k \qquad (3-5)$$

$Z_i < 0$ の時、背面散乱電子として物質表面から放出されることを示す。

このような試行を、高速電子計算機により多数回行うならば統計的平均値として現象を捉えることができる。

電子の散乱過程が以上のようにモデル化されるならば、モンテカルロ計算が遂行されるためには、次に示す 3 つの要素が決定されなければならない。

(i) 電子の散乱角度分布

(ii) エネルギー損失

(iii) ステップの長さ

3·2·1 電子の散乱角度分布

各ステップにおける方向は、方位角 φ_i および天頂角 ω_i によって決定される。このうち、方位角 φ_i は電子の進行方向のまわりの角度であるから当然この方向への偏向の確率は一様であると仮定されてよい。天頂角 ω_i に関しては、先に考察したように Lewis の理論が用いられる。即ち v で動き出した電子が ΔS なる距離を進んだ時 ω なる角度方向に散乱される確率 $f(\omega, \Delta S)$ は次式で与えられる。

$$f(\omega, \Delta S) = \frac{1}{4\pi}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\exp(-K_l\Delta S) \qquad (3-6)$$

K_l の値は (2−23) 式に示されているが、この値に含まれる single scattering cross section として、次式で示される screened Rutherford type (Wentzel 1927) のものを用いる。

$$\sigma(\omega) = \frac{Z^2 e^4}{p^2 v^2 (1 - \cos\omega + 2\beta)^2} \qquad (3-7)$$

ここで　Z : 原子番号，　v : 電子の速度

e : 電子の電荷，　β : screening parameter

p : 電子の運動量，

原子番号が比較的大きい時には、非弾性散乱による方向変化は小さいが (Lenz 1954)，軽元素になると無視できなくなる。この非弾性散乱による寄与は最も簡単には (3−7) 式で

Z^2の項を $Z(Z+1)$ におきかえることにより考慮される（Kulchitsky & Latyshev 1942）.

この時、K_ℓの値は（2-23）式より、次の如く求まる。

$$K_\ell = A(I_\ell - J_\ell) \qquad (3-8)$$

但し

$$I_\ell = \frac{1}{2\beta(1+\beta)}$$

$$J_\ell = \frac{1}{2}(\ell+1)\int_0^1 \frac{\lambda^\ell(1-\lambda)^\ell d\lambda}{(\lambda+\beta)^{\ell+2}}$$

$$A = \frac{2\pi N Z^2 e^4}{p^2 v^2}$$

$f(\omega, \Delta S)$ を実際に計算するに当って，β の値を決定しなければならない。（3-8）式から明らかにこの β の値は $f(\omega, \Delta S)$ の収斂に大きな役割を果たしているのである。

3·2·1·1 screening parameter β の決定

核の周囲に分布する電子の影響を考慮に入れた single scattering cross section は high energy の領域ではかなり重要な位置を占めており、詳しく検討されている（Motz et al 1964）。medium energy に対しては、近年発展の著しい電子顕微鏡の分野で検討されている。screening parameter は電子顕微鏡像のコントラストを決定する上に重要な要素となる（Lenz 1954, Burge & Smith 1962, Cosslett & Thomas 1964）。この screening parameter については、次節においてやゝ詳しく述べることにし，まず現在までに求められている β の値を列挙する。銅元素に対し、20 KV で Table 3-1 のようになる。

No.	$\beta \times 10^3$	引用文献
1	6.59	Moliere 1947
2	2.52 ※	Nigam et al 1959
3	2.01 ※	Wentzel 1927
4	1.35	Cosslett 1964

※ 3·2·1·2節を参照.

Table 3-1 screening parameter βの値（Cu, 20 KV）.

βの値にかなり大きな差が見られる。βとして、いずれが採用されるべきか、またより正確な値はどれほどかを検討するために、実験データとの比較を行った。

薄膜からの透過電子の角度分布はβが与えられると、(3−6)式により求めることができる。計算された角度分布を、Cosslett & Thomas (1964) の実験データと比較する。比較に当って、ΔSの大きさが問題になる。即ち、(3−6)式に含まれるΔSはFig.3-3のように真の、電子の走行距離であって、薄膜の厚さΔtでないということに注意しなければならない。厳密にはΔSに対して補正がなされるか(Rose 1940)或いは、$t=0$, $t=\Delta t$での境界条件を与えて、Transport equationを解いたものとの比較がなされるべきである。しかし、Δtが十分小さく電子の散乱が前方に集中しているならば、大きな差は生じない。一方、(3−6)式はmultiple scatteringの取扱いであり、ΔSとして余り小さな値を用いることはできないので、以下の方法により、比較に最適なΔtの大きさが決定された。薄膜から透過してくる電子の角度分布の測定結果(Cosslett & Thomas 1964)をFig.3-4に示す。銅元素で、20 KeVの場合の結果である。

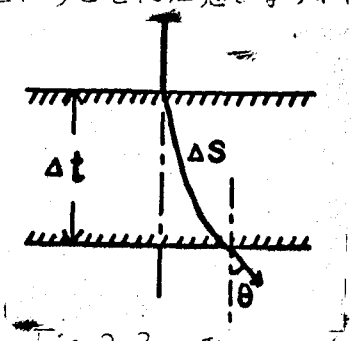


Fig.3-3 電子の行程

まず、(3−6)式はmultiple scatteringの取扱いであるということ考え、実験値がmultiple scatteringを示しているかどうかを検討する。multiple scatteringが成立しているかどうかは角度分布が角度の小さいところでガウス分布をなすに至っているか否かにより、判断することができる。即ち、透過電子の角度分布が($\log f(\theta)$, θ^2)の座標で直線関係を示しているならばmultiple scatteringの状態に達しているということができる。Fig. 3-5に、この場合の結果について、($\log f(\theta)$, θ^2)の変化を示す。

Fig. 3-5より、明らかなように$\Delta t=0.0901\mu$と$\Delta t=0.1403\mu$の間でmultiple scatteringが始まっている。従って、上述のような電子の走行距離による誤差を最小にする為には、このmultiple scatteringの成立する付近でβを決定することが望ましい。

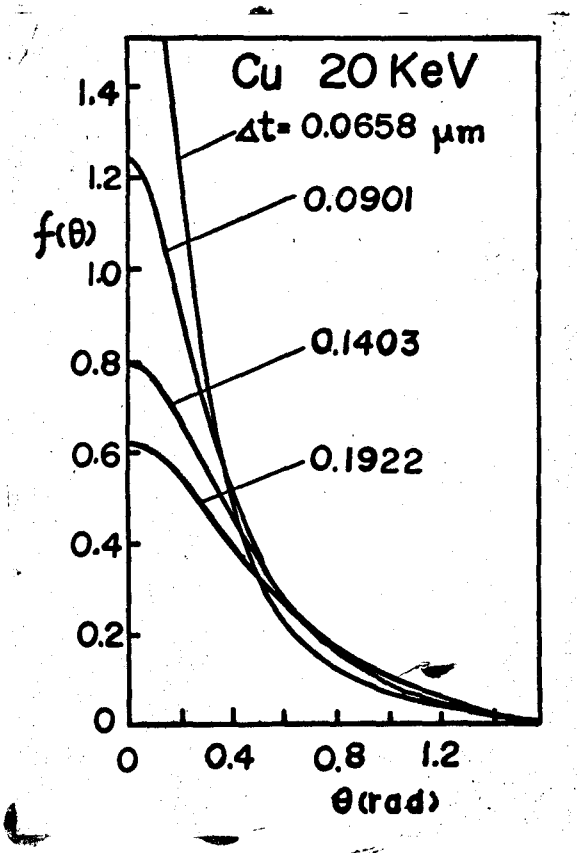


Fig. 3-4 散乱角度分布
(Cosslett & Thomas 1964)

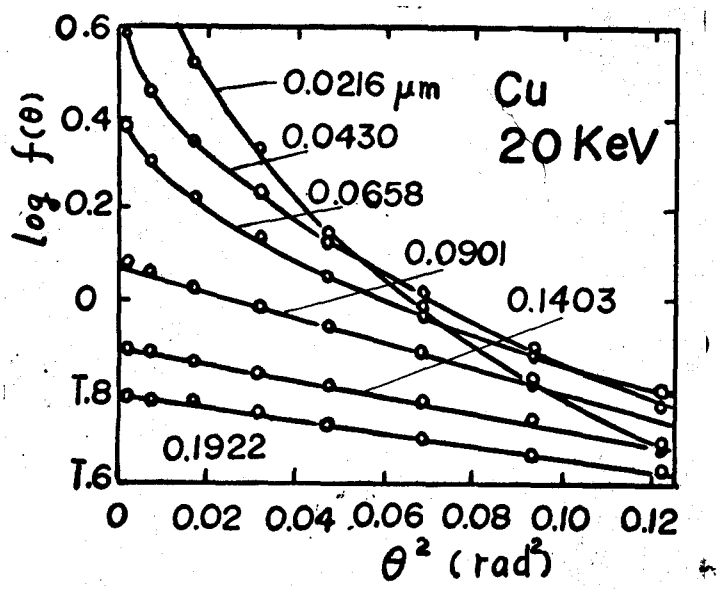


Fig. 3-5
散乱角度分布のガウス分布型の検討
(Cosslett & Thomas 1964)

実験値に最もよく適合する β の値を求める。一定の厚さ Δt に対し、計算された $f(\theta)$ を θ の全域で比較しなければならないが $f(\theta)$ の $\theta=0$ なる時の値のみで比較することも考えられる。即ち $[f(\theta)]_{\theta=0}$ なる値が一致していれば全域でほぼ一致した結果が得られるものと予想する。このような方法は、簡単に β の値を決定することができ、実際後述するように上述の予想は妥当なものとなり、有効である。Fig. 3-6 に ΔS の種々の値に対し、$f(0)$ の β による変化を示す。

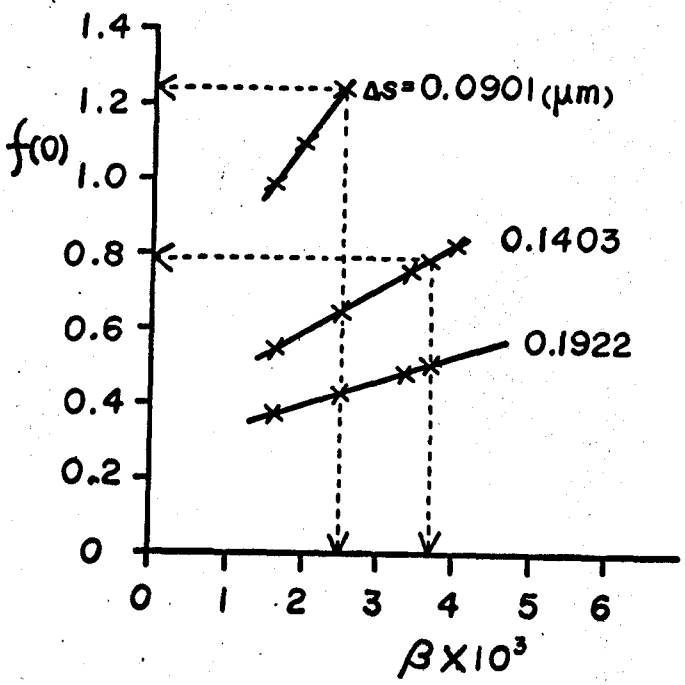


Fig. 3-6 screening parameter β に対する $f(0)$ の変化

Fig. 3-4 の実験値より得られる $f(0)$ の値を Table 3-2 に示す。Fig. 3-6 に矢線で示したように $\Delta t = 0.0901\,\mu$ の時、$f(0) = 1.24$ に対し、$\beta = 2.50 \times 10^{-3}$ が得られる。

蒸膜の厚さ Δt (μm)	$f(0)$
0.0901	1.24
0.1403	0.78
0.1922	0.62

Table 3-2 $f(0)$ の値

同様に

$\Delta t = 0.1403\,\mu$ の時 $\beta = 3.66 \times 10^{-3}$

$\Delta t = 0.1922\,\mu$ の時 $\beta = 5.50 \times 10^{-3}$

を得る。従って、multiple scattering が $\Delta t = 0.0901\,\mu$ と $\Delta t = 0.1403\,\mu$ の間で始まっているということを考えると、最適な β の値は 2.50×10^{-3} と 3.66×10^{-3} の間にあるということができよう。Table 3-1 の理論値で 2.52×10^{-3} の値がこれらに最も近い値を示す。Cu に対し、20 KeV の場合の screening parameter β として、2.52×10^{-3} を採用することができる。(3-8) 式にこの場合の理論式を示す。

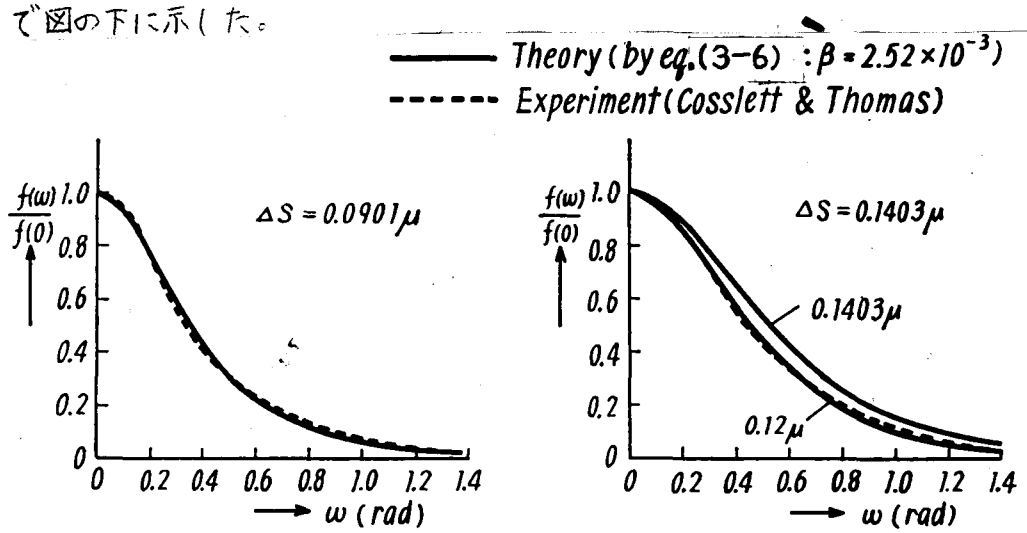
$$\beta = \frac{1}{4}\left(1.12 \times \frac{\hbar \lambda_0}{p}\right)^2 \qquad (3-9)$$

但し

$$\lambda_0 = \frac{Z^{\frac{1}{3}}}{0.885\, a_0} \qquad (3-10)$$

a_0: Bohr の水素半径, $\hbar$: reduced Planck constant.

この値を用いて、計算した角度分布を Fig. 3-7(a) に示す。同時に実験値をも示した。但し、両者は $f(0)$ の値で規格化されている。$f(0)$ の値は理論値を $f(0)_T$ で、実験値を $f(0)_E$ で図の下に示した。



$f_c(0) = 1.25$
$f_e(0) = 1.24$

$f_c(0) = 0.628$ ($\Delta s = 0.1403\mu$)
$f_c(0) = 0.808$ ($\Delta s = 0.12\mu$)
$f_e(0) = 0.786$

Comparison of calculated angular distribution with experiment at 20 KV.

Fig. 3-7(a) 透過電子の散乱角度分布（銅元素，20 KeV）

Fig. 3-7(a)には，同時に $\Delta t = 0.1403\,\mu$ および $\Delta t = 0.1200\,\mu$ の場合の角度分布を示した。理論値と実験値はかなりよく一致している。

ここで，(3-6)式の収斂を検討しておく。

(3-6)式の収斂は $K_\ell \Delta S$ の値によって定まり、この値は multiple scattering の取扱いから，満たされるべきものである。

$K_\ell \Delta S$ の値は，$\ell \to \infty$ の時，(3-8)式で $J_\ell \to 0$ となるので次式で与えられる最大値を有する。

$$K_{\ell max} \Delta S = \frac{A \Delta S}{2\beta(1+\beta)} \qquad (3-11)$$

これは $\ell \to \infty$ の時，(2-23)式が

$$K_\ell \Delta S = 2\pi N \Delta S \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin\theta \, d\theta \qquad (3-12)$$

となっている時で，丁度、弾性散乱による平均散乱回数 ν を与えているものである。

今，Cu，20 KeV の場合 $\beta = 2.52 \times 10^{-3}$ を用いると $\Delta t = 1.403 \times 10^{-5}$ cm の厚さの薄膜に対して，$\nu = K_{\ell max} \Delta S \fallingdotseq 16$ となる。multiple scattering が十分成立していると思われる $\Delta t = 0.1403\,\mu$ の場合でも衝突平均回数は 16 であり、従来 $\nu = 20$ 程度が multiple scattering の最小限度の値であると云われていることから考えると、やゝ小さい値を示しているが，この場合でも $f(\theta)$ は、ほぼガウス分布を示していることが確認された。

アルミニウムについても同様の考察を行うことができる。Cosslett & Thomas (1964) に従えば 20 KeV で multiple scattering の成立する厚さは、ほぼ $\rho\Delta t = 150\ \mu g/cm^2$ (但し ρ は密度) である。Fig. 3-7(b) に (3-9)式の screening parameter β を用いて、求めた散乱角度分布を実験値 (Thomas 1962) と比較して示す。かなりよく一致した結果が得られている。

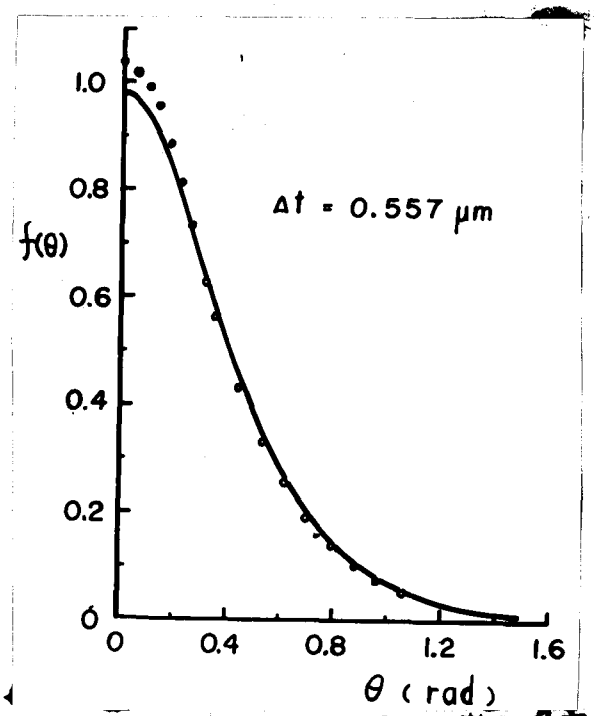


Fig. 3-7(b) 透過電子の散乱角度分布 (アルミニウム, 20KeV)

3·2·1·2 Single scattering cross section と Screering angle

点電荷により作られるクーロン場での粒子の散乱は、よく知られた Rutherford の散乱公式により与えられる。しかしながら、原子の場に対してはこの公式をそのまま適用することはできない。核の周囲の電子雲による screening effect を考慮しなければならない。原子の場が与えられるならば、このような計算は可能となる。

今、$g(y)$ なる函数を用いて、single scattering cross section $\sigma(\theta)$ を次のように表示する。

$$\sigma(y) = \frac{Z^2 e^4}{p^2 v^2} \cdot \frac{g(y)}{y^4} \qquad (3-13)$$

但し $y = \sin(\theta/2)$

$g(y) = 1$ の時 $\sigma(y)$ は Rutherford 散乱公式を与える。
ここで、screening effect の大きさの程度を与えるパラメータとして screening angle χ_α なる量を次式で定義する（Goudsmit & Saunderson 1940）。

$$\ln \frac{1}{\chi_\alpha} - \frac{1}{2} = \int_0^1 \frac{g(y)}{y} dy \qquad (3-14)$$

χ_α が大きくなるほど screening effect が大きいと云える。
Born 近似で与えられる散乱断面積 σ_B に対しては（3−14）式で $g_B = \sigma_B / \sigma_R$（$\sigma_R$: Rutherford 散乱断面積）として、この時の screening angle χ_0 が求まる。

例えば、次式で表わされる exponential field の場合について考えると

$$V(r) = -\frac{zZe^2}{r} \exp(\lambda_0 r) \qquad (3-15)$$

$g(y)$ は Born 近似を用いて、次式の如く求まる。

$$g(y) = \frac{y^4}{(y^2 + y_0^2)^2} \qquad (3-16)$$

（3−14）式より、χ_0 が得られる。

$$\chi_0 = \frac{\hbar \lambda_0}{p} = 2y_0 \qquad (3-17)$$

但し $\lambda_0 = \dfrac{Z^{\frac{1}{3}}}{a}$

従って、(3−7)式のように表わした時 β は次のように与えられる。

$$\beta = \frac{1}{4}\chi_0^2 \qquad (3-18)$$

前述したように、理論的に得られる screening parameter β には、かなり大きな差がある。従って、実験値との比較から決定する場合には exponential potential に対しては λ_0 を適当な値に修正することが考えられる。

ある定数 μ を導入して (Nigam et al 1959)

$$\lambda = \mu\lambda_0 \qquad (3-19)$$

とおく。銅元素で 20 KeV の場合、すでにのべたように $\mu = 1.12$ が適当である。

一方、次のような Thomas-Fermi の場

$$V(r) = -\frac{zZe^2}{r}\omega(r\lambda_0) \qquad (3-20)$$

但し $\lambda_0 = \dfrac{Z^{\frac{1}{3}}}{0.885\,a_0}$

に対しては、数値積分より

$$\chi_0 = 1.12\frac{\hbar\lambda_0}{p} \qquad (3-21)$$

が得られ、この値が実験値によく適合することはすでにのべた。

single scattering cross section として、実際には exponential field を用いたのであるが screening angle に関しては Thomas-Fermi 場より得られるより正しい値を採用しているということができる。

なお (3−16) 式は Wentzel (1927) によって与えられた値であり、その場合、y_0 に含まれる a の値は $a = a_0$ (a_0: Bohr の水素半径) であるが、Table 3−1 には $a = 0.885\,a_0$ を用いて計算した値を挙げてある。このモンテカルロ計算の結果は X-ray Optics and X-ray microanalysis の国際学会 (1965 パリ) で発表されたのであるが、同時に同様の計算が Cambridge 大学の Bishop によっても発表された。Bishop はこの screening parameter β に関し、Wentzel の値をそのまま用いて、計算を行っている。

3·2·2· エネルギー損失とステップの長さ。

(i) エネルギー損失は Bethe の理論式より求める。

Stopping power のエネルギー E に対する変化は E が大きいところでは余り大きくない。従って、一つのステップでのエネルギーの損失量を、出発点のエネルギー E_i に対するエネルギー損失で代表させて求めることができる。その時、次のステップのエネルギー E_i は次式により求められる。

$$E_i = E_{i-1} + \left[\frac{dE}{dS}\right]_{E_{i-1}} \cdot \Delta S_i \qquad (3-22)$$

しかし、E が小さくなってくると変化が大きいのでステップの長さをより小さくとって、一つのステップにおけるエネルギー損失の変化量が大きくならないように考慮しなければならない。ステップの長さに関しては次に述べる簡単な方法が用いられた。

(ii) ステップの長さ。

次式（参照：(3-11)式）は (3-6)式の収斂を決定するものであり、与えられた $\frac{A}{2\beta(1+\beta)}$ に対し、ΔS はある程度大きくとられなければならない。

$$\kappa_{\ell max}\,\Delta S = \frac{A\,\Delta S}{2\beta(1+\beta)} \qquad (3-23)$$

今

$$A \propto \frac{1}{E^2}, \quad \beta \propto \frac{1}{E} \qquad \beta \ll 1$$

なることより、あるステップでのエネルギー E_i に対し、(3-23) 式は次式のようになる。

$$\kappa_{\ell max}\,\Delta S_i = \frac{k}{E_i}\,\Delta S_i \qquad (3-24)$$

但し k ：定数

ここで

$$\Delta S_i = \frac{E_i}{E_0}\,\Delta S_0 \qquad (3-25)$$

とする時、(3-24) 式は

$$\kappa_{\ell max}\,\Delta S_i = \frac{k}{E_0}\,\Delta S_0 \ (=\text{定数}) \qquad (3-26)$$

となり、$\kappa_{\ell max}\,\Delta S_i$ の値は E_i の値に関係しなくなる。従って、この関係式より、全てのステップで (3-6) 式の収斂に必要なステップの最小の長さ ΔS_i を決定することができ、しかも、(3-25) 式より明らかなように stopping power の変化の小さいところでステップの長さを大きく、変化の大きいところでステップを小さくとることができる。実際に使用したステップの長さを Table 3-3 に示す。

Table 3-3 ステップ長 ΔS_0

元素	加速電圧	ステップの長さ
銅	30 KV	1.8×10^{-3} cm
アルミニウム	35 〃	3.0×10^{-3} 〃

3·2·3 計算結果

計算は、IBM 7074 電子計算機※を用いて行った。加速電圧としては、銅元素に対し、25.1, 30, 34.7, 40 KV, アルミニウムに対しては 19.8, 25.1, 29.3, 35 KV の各場合について行った。使用したステップの数、および試行回数は Table 3-4 に示した通りである。

(a) 銅元素

加速電圧 KV	ステップの数	試行回数
25.1	20	2000
30.0	25	4000
34.7	30	2000
40.0	35	2000

(b) アルミニウム元素

加速電圧 KV	ステップの数	試行回数
19.8	18	2000
25.1	22	2000
29.3	25	2000
35.0	29	2000

Table 3-4 各加速電圧におけるステップの数および試行回数.

以下計算の結果を述べる。

(i) 背面散乱係数 η

得られた背面散乱係数 η_M を実験値 η_E と比較して Table 3-5 に示す。計算結果には統計誤差を同時に示した。実験値は、銅, 15 KV は Shimizu & Shinoda (1962) の値を, 他は Bishop (1965) の値を引用した。

(a) 銅元素

加速電圧 KV	η_M
25.1	0.347 ± 0.013
30.0	0.331 ± 0.009
34.7	0.330 ± 0.009
40.0	0.330 ± 0.009

加速電圧 KV	η_E
10	0.339
15	0.31
30	0.319

(b) アルミニウム元素

加速電圧 KV	η_M
19.8	0.175 ± 0.007
25.1	0.168 ± 0.007
29.3	0.176 ± 0.007
35.0	0.170 ± 0.007

加速電圧 KV	η_E
10	0.171
30	0.155

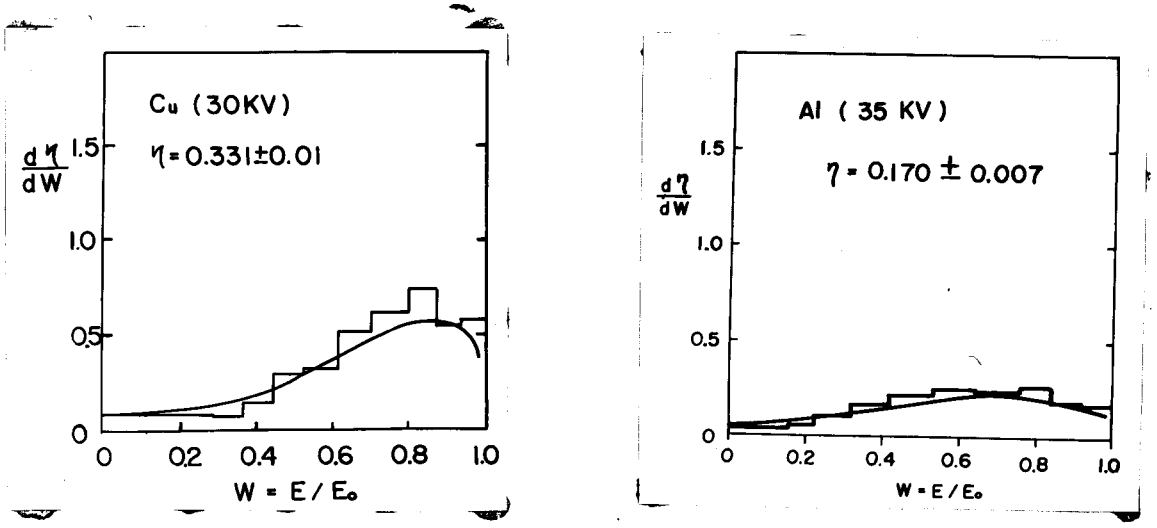
Table 3-5 背面散乱係数 η : 計算値と実験値の比較

※ 日本鋼管株式会社の御好意による。

実験との比較から、十分よい結果が得られていることがわかる。η が加速電圧に依存しない性質は、実験により確かめられている（Burkhalter 1965）が計算においても明らかに認められる。ただ 銅、25.1 KV ではやゝ大きい値を示しているが、これは最後のステップに対しては、エネルギーが小さいので Born 近似が適用できなく、等角散乱としたために生ずる誤差と思われる。

(ii) 背面散乱電子のエネルギー分布

得られた背面散乱電子のエネルギー分布を、銅、アルミニウムについて夫々 30 KV, 35 KV の結果を Kulenkampff & Spyra (1954) の実験結果と比較して Fig. 3-8 に示す。



(a) (b)

Fig. 3-8 背面散乱電子のエネルギー分布

{ ヒストグラム ： モンテカルロ計算
{ 実線 ： 実験値（Kulenkampff & Spyra 1954）

Kulenkampff & Spyra (1954) は背面散乱電子のエネルギー分布について，20～40 KV の範囲で殆んど変化がないという結果を得ているがモンテカルロ計算においても、ほぼ同様の結果が得られている。

銅の場合、$W = 0.9$ 付近で $d\eta/dW$ はピークを示し、高いエネルギーの電子がかなりの割合を占めていることがわかる。このことから、表面近くから背面散乱される電子が多いと考えられる。大きなエネルギーを失う前に、大きな角度変化を受けて背面散乱される，いわゆる，large angle and single scattering が backscattering において、重要な役割を果たしていることを示すものと云えよう。

エネルギー損失の量として、平均値を与える Bethe のエネルギー則を用いているために

入射エネルギーに近い $W=1$ 付近の変化をより詳細に与えることはできない。一定距離を進んだ電子のエネルギー損失の量は統計的なゆらぎにより、ピーク（most probable energy に対応する。）をもつ分布を示すのであるが、このような分布を平均のエネルギー損失で代表させたことによる結果である。エネルギー損失の確率分布が用いられるか、或いは、ステップの長さをより小さくとり、散乱角度分布を plural scattering 等で扱うことができるならば解決しうるものである。

(iii) 電子の透過率 η_T および extrapolated range R_x

透過率曲線を計算値と実験値を比較して Fig. 3-9 に示す。これらの曲線より，extrapolated range R_x を求めることができる。結果を Table 3-6 に示す。

(a) 銅

加速電圧(KV)	R_x (μm)
25.1	1.14
30.0	1.56
34.7	1.99
40.0	2.54

(b) アルミニウム

加速電圧(KV)	R_x(μm)	R_{KP}(μm)
19.8	2.66	2.45
25.1	4.22	3.93
29.3	5.38	5.32
35.0	7.48	7.49

Table 3-6 Extrapolated range

R_x : モンテカルロ計算

R_{KP}: 実験式から求めた値（Katz & Penfold 1952）

R_x について、銅，アルミニウムの場合夫々

$$\rho R_x = 5.65\times10^2 E_0^{1.72} \quad (\text{銅})$$

$$\rho R_x = 8.70\times10^2 E_0^{1.81} \quad (\text{アルミニウム})$$

但し E_0 : MeV , ρR_x : mg/cm^2

が成立している。

一般に、

$$\rho R_x = k E_0^n$$

なる関係式に対し，Glocker (1948) 等により得られている k および n の値は、ほぼこの程度の値であり、電子の侵入深さに関しても、実際に近い値を示していると思われる。（k および n の値が Birkhoff (1958) により、総括されている。）

(iv) 発生X線の深さ方向の強度分布

物質に入射した電子は原子を励起し、X線を発生せしめる。今直接に発生する K_α 特性X線の量子の数を単位電子当り、N_K とすれば、K殻のイオン化総数 n_K を用いて，

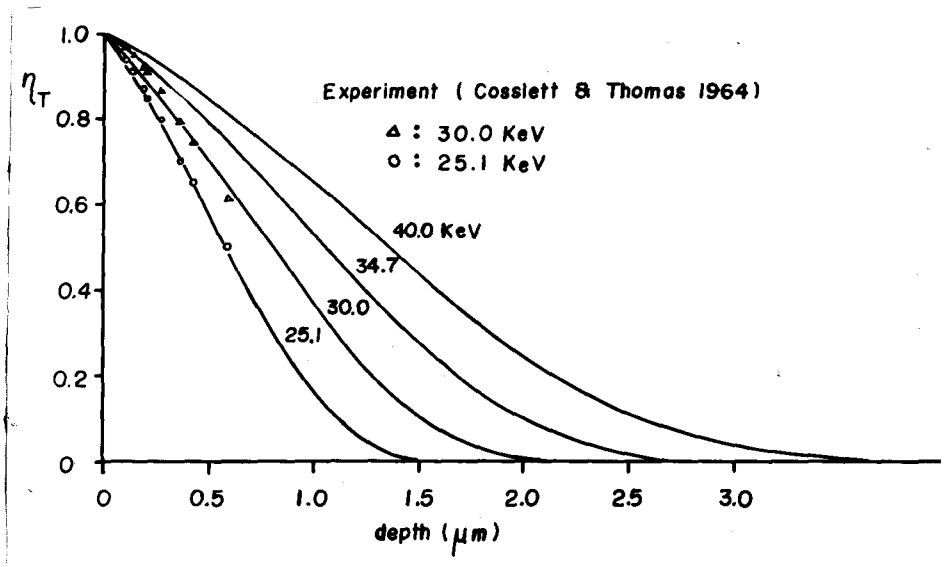


Fig. 3-9(a) 銅の吸収曲線

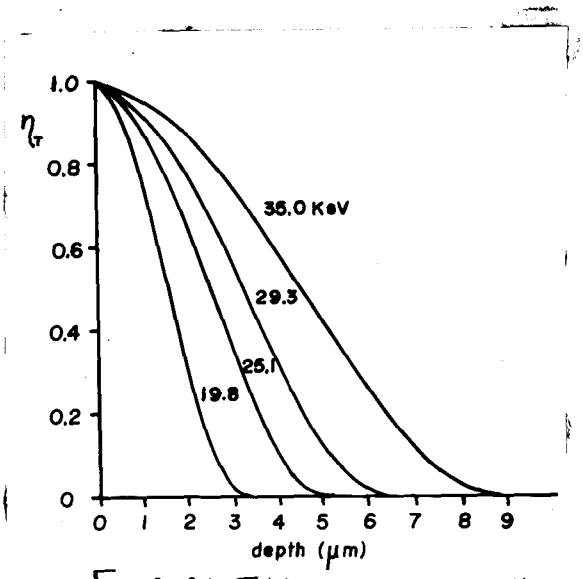


Fig. 3-9(b) アルミニウムの吸収曲線

$$N_K = \omega n_K \qquad (3-29)$$

で表わせる。ここで ω は fluorescence yield で Auger effect (Compton & Allison 1935) による K_α 線発生量子数の減少割合を与えるもので原子番号のみの函数である。

K 殻の電離確率を $Q_K(E)$, avogadro 数を N_A, 原子量を A とすれば、電子が単位距離進む間に原子を電離する数 dn_K は

$$dn_K = \frac{N_A \rho}{A} Q_K(E)\, dx \qquad (3-30)$$

で与えられる。従って、イオン化総数は次式の如く求まる。

$$n_K = \int \frac{dn_K}{dx} dx = \int \frac{N_A \rho}{A} Q_K(E)\, dx \qquad (3-31)$$

$Q_K(E)$ および ω が与えられると K_α 特性X線の発生量子数が求められる。モンテカルロ法により、得られた結果は第四章において示す。

3·2·4 Depth of complete diffusion

前節において、述べたようにモンテカルロ計算の結果は実験結果とよく一致している。このような一致は当然モデルの正しさを裏付けるものであり、このような計算から、電子のふるまいに関して、他の有益な結果を期待することができる。

"depth of complete diffusion" は Bothe (1929, 1933), Bethe et al (1938), Archard (1961) らにより、明確にされてきたもので電子のふるまいに関する physical image を直感的に把握しうる点において、貴重な情報を与えてくれるものであるが、Bethe らの理論によって明らかな如く直線経路と考えられる運動から拡散への推移は明瞭なものでなく、従って実験的に求めようとする時には、この physical image を把えたものであればよいので種々の定義が考えられる。

主なものについては、次のような説明が加えられる (Cosslett & Thomas 1964).

(i) 多数回の散乱の後、電子の吸収曲線は指数法則に従うということ。また、random incidence の場合、その吸収は指数法則で与えられるということより、吸収曲線が指数法則に従う点を電子の random 運動、即ち拡散状態と考えることができる。

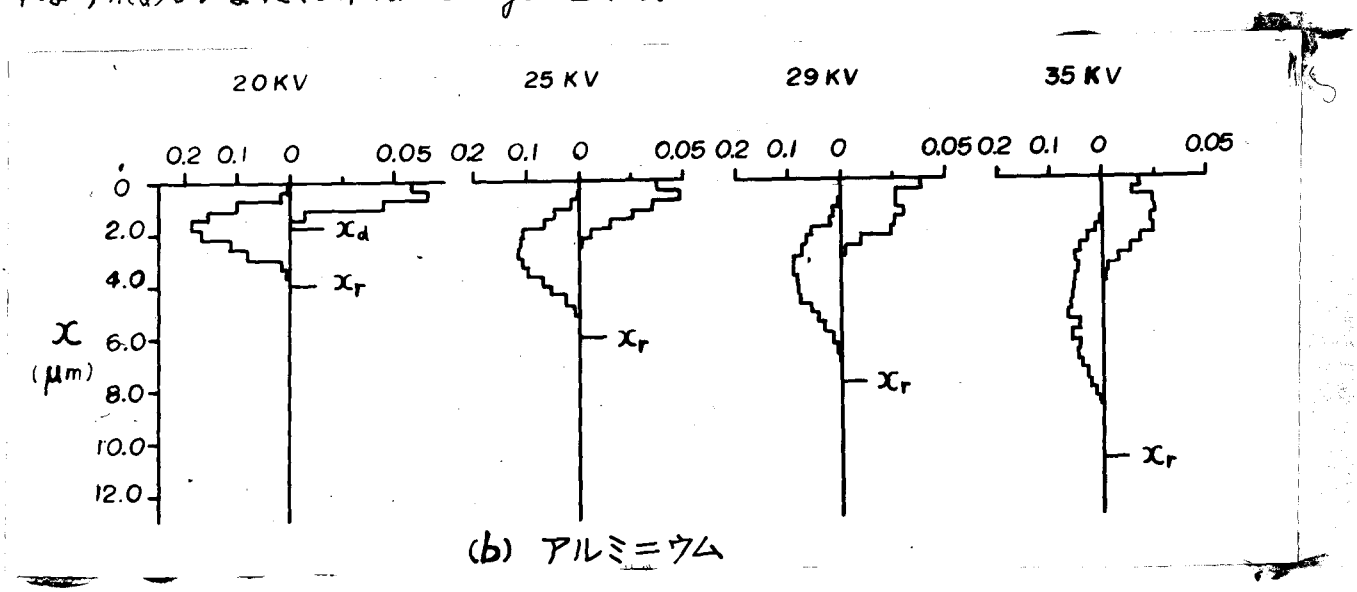
(ii) 深く侵入するにつれ、徐々にその方向が乱れ、散乱角度分布の most probable angle が一定値に達する。このような状態は complete diffusion を指示するものである。

(iii) 運動方向が十分乱れていると考えるならば、透過率の測定においてその深さでは上下

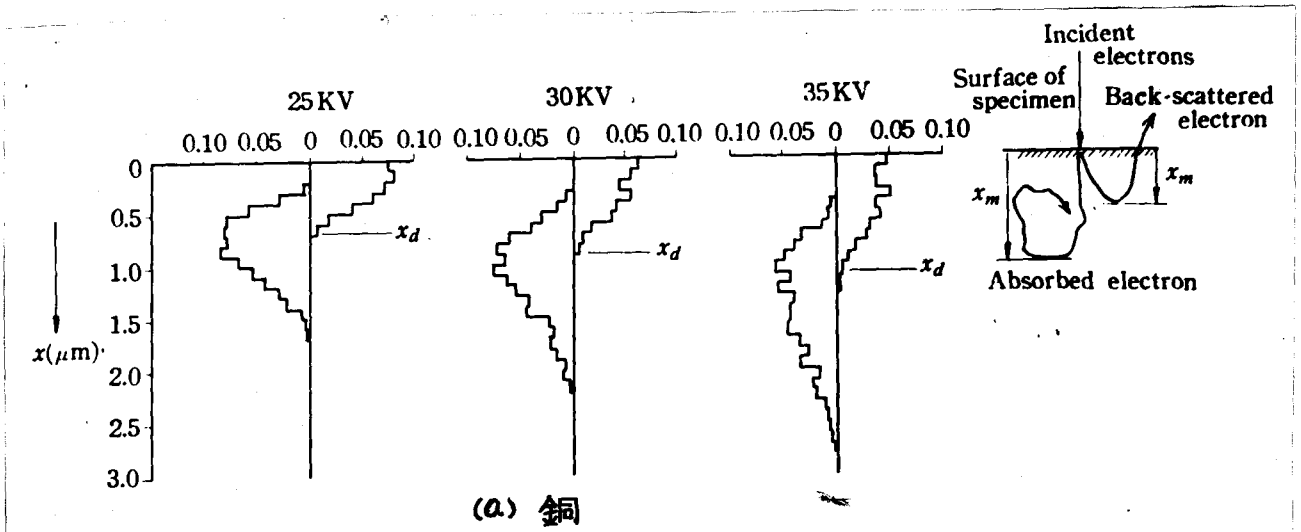
方向に向かう確率はひとしい。ここで注意しなければならぬことは、透過率が 1/2 になる深さではないということである。即ち、この深さでは、後方に進む電子の数は、背面散乱電子の分だけ小さくなるため、当然 1/2 より小さくなる。その結果、透過率 $\eta_T = 1/2$ となる深さは、拡散の深さを浅く評価する。

以上のような定義に対し、著者は拡散状態を確めうる事実をモンテカルロ計算の結果から、得ることができた。

Fig. 3-10 は電子の侵入深さに関する計算結果を、銅、アルミニウムについて示す。背面散乱電子（backscattered electron）と吸収電子（absorbed electron）の各々について、任意の最大深さを示す電子の頻度を示したものである。x_d で示した点は "depth of complete diffusion に相当するもので、Cosslett & Thomas (1964) の実験値を用い、銅、30 KV, 35 KV に対しては $E - x_d$ 曲線の外挿により求める。また、x_r は range を示す。



(b) アルミニウム



(a) 銅

Fig.3-10 Distribution of maximum penetration depth for back-scattered (right hand side) and absorbed (left hand side) electrons in copper specimen.

Fig. 3-10 の結果に対して若干の考察を加えることができる。
即ち、最大侵入深さという性質から考えて、平均として、Fig. 3-10(a)の右側に示したようなモデルを想定することができよう。その時には電子は、最大深さの点で入射方向と直角方向をなし、random な運動の始まりを示すということができる。このように、背面散乱電子と吸収電子の間に明らかな差違がみられ，この吸収電子に関して、その最大侵入深さが depth of complete diffusion x_d に等しくなるものが最も多いという事実は、この depth of complete diffusion に関して、一つの新たな確証を与えるものと考えることができる。しかも、背面散乱電子に関しては、この x_d より深い部分からのものが存在しないという事実は Archard の diffusion model によって与えられているものである。

また、電子の侵入過程に関し、拡散現象を如実に示している結果が得られている。
Fig. 3-11 は横軸に深さを示す層数をとり，たて軸はその頻度数を示す。各ステップ i に対して、図示したもので、任意のステップ i の電子が各層(深さ)にどのように分布しているかを示すものである。この計算では、電子の任意の層に存在した時間は考慮されてはいないが、次のような定性的な議論がなされる。即ち、$i=9$ ステップまでは電子の進行の前面は前進の方向を示しているが $i=10$ ステップになるとその波形は崩れ、かなり広がった分布を示す。頂度、衝撃波の前進において、抵抗により次次にその波形を崩していく現象を想起せしめる。

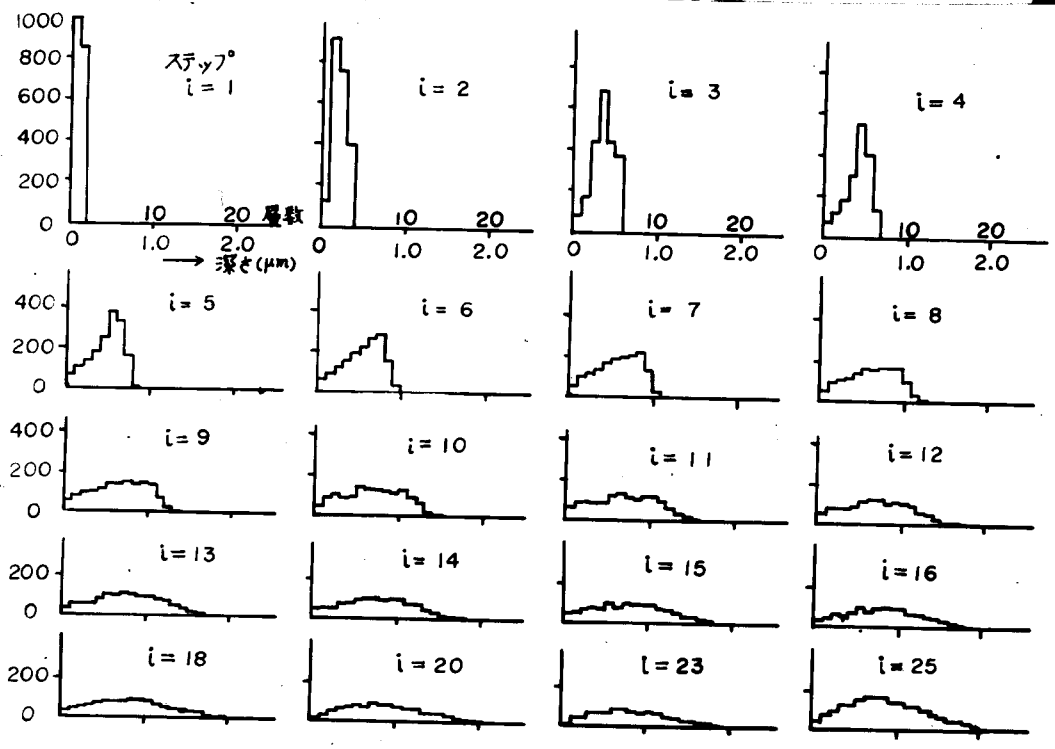


Fig. 3-11 電子の侵入拡散過程(銅ターゲット，30 KV)

第4章　X線発生函数

この章で述べるX線発生の現象は、放射線と物質の相互作用に起因する一連の現象の一つであり、古くから研究がなされている。

前章までに述べたように、照射電子の物質内におけるふるまいは非常に複雑であり、single scattering, plural scattering, multiple scattering, complete diffusion 等の諸概念を生んだ。電子の侵入現象に伴なうX線発生に関しても mean depth of X-ray production (Nam 1910, Davey 1914 等), effective depth of X-ray production (Webster & Hennings 1923) 等の諸概念が用いられていた。特に、試料内で発生する特性X線の強度分布は興味ある問題で Kirkpatrick & Ware (1934) によって、始めて取り上げられた。

1951年 Castaing によって、X線マイクロアナライザーが製作され、この測定データーを解析する上において、特性X線の深さ方向の強度分布（X線マイクロアナリシスにおいては、特に"発生函数"と呼ばれる。）を正確に知る必要が生じた。

Castaing & Descamps (1955) の最初のトレーサー法（註：同位元素を用いるトレーサー法ではない。）による測定以来、現在信頼しうるデータは銅元素について得られている程度である。この章の目的も正確な発生函数を求めることであり、厳密な理論による解析表示が難かしい現在、筆者は次のような三種の方法によって、純金属内の Kα 特性X線の発生函数を決定した。

(i)　トレーサー法

(ii)　特性X線角度分布の解析による方法

(iii)　モンテカルロ法

4・1　トレーサー法

4・1・1　原理

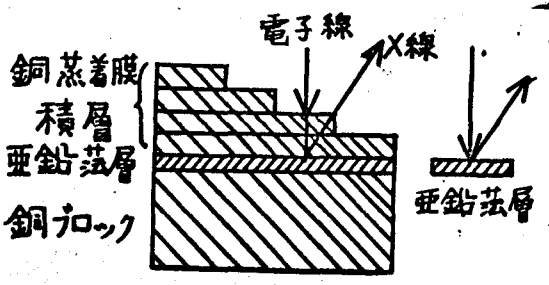


Fig. 4-1 トレーサー法原理図

Fig. 4-1は銅元素の発生函数を求めるための、実験原理を示しており、種々の厚さの位置から、電子線を照射し、その時発生する亜鉛トレーサーからの Zn Kα の強度を測定し、これに吸収の補正を施せば、直ちに深さ方向の X 線発生分布が求まる。なお、測定値は孤立した Zn蒸着膜か

らのX線強度で規格化しておく。

この実験から明らかな如く，より正しい結果を得るためには種々の考慮がなされねばならない。先ず、トレーサーとして次の条件が満たされねばならない。

(i) 原子番号が試料(銅)の原子番号に近いこと.

(ii) トレーサーの特性X線が、試料の特性X線によって励起されるものであってはならない。

更に、亜鉛、銅の蒸着膜の密度が固体のそれと同一とみなせるか，metalic thin layer のものを作れるか、厚さのコントロールが十分なされるか，一様な厚さのものが得られるか、などについても検討する必要がある。

Castaing & Descamps は Cu に対して Zn トレーサー，Al に対して Cu トレーサー，Au に対して Bi トレーサーを用いて $\varphi(\rho z)$ なる発生函数を求めている。彼らの実験で，Cu-Zn の組合せは非常に理想的なものであり、最もよい結果をもたらしているということができる。しかし Al に対して Cu のトレーサーは大きな原子番号の違いのため Al $K\alpha$ を励起するに十分なエネルギーを持っていても，トレーサーの Cu に対しては、すでにその励起能力がなく、真の，アルミニウムの発生分布を示さない。

トレーサー法によって、正しい発生函数を求めるためには、金属性蒸着膜が必要となること，また、密度、厚さ測定等の問題を解決しなければならぬ。これらに関し、銅(亜鉛トレーサー)の場合について、若干の考察を加え，また、加速電圧に対する依存性等も検討した。

4・1・2　試料作製

$10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg での蒸着膜の作製は Au, Cu, Al 等の場合は容易であるが、Zn に関してはかなり綿密な注意が必要である。

(i) 蒸着が速いこと。

(ii) re-evaporation のため，metalic thin layer の作製が困難であること。

に対して、何らかの対策が立てられねばならない。前者に対しては 0.5 mm 程度の割れ目を持ったモリブデン板の小さなパイプを作ることにより解決できた。Fig. 4-2 のような設定でパイプの中に亜鉛の切れはしを入れ，このパイプをすみやかに熱する。

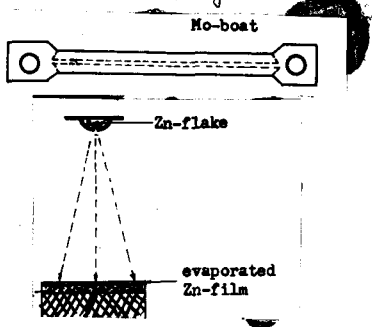


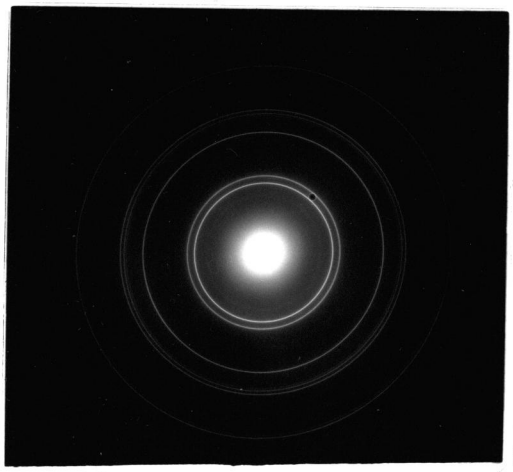
Fig. 4-2　亜鉛の蒸着

後者に対しては、簡単な新しい方法がとられた。即ち、亜鉛を蒸着する前に，あらかじめ Al か Cu かで平均、数原子層の蒸着を施しておくと，これらの原子が核となって、蒸着膜は安定な原子

層を形成してゆく。この方法は Kaspaul (1964) で用いられている molecular amplification や selective deposition の方法と同様なメカニズムであり、またわずかの不純物を含む黄銅を用いれば、亜鉛の蒸着が可能となる事実も (Sweeney et al 1960), この nucleation の特別な場合と考えられる。

preevaporation の物質としては、アルミニウムと銅では亜鉛の蒸着膜に殆んど差はなかったが、むしろ、その量に左右されるようであり、コロジオンの膜面への蒸着では、金属のベースのものよりも preevaporation の量は多く必要とするようである。

トレーサ法では蒸膜からのX線強度で規格化するので、今の場合 亜鉛の蒸着膜に対し、十分な考慮が払われねばならない。ベースのコロジオン膜を酢酸アミルで溶かした後も、その形態を維持し、しかも、金属性の蒸膜でなければならない。ワッシャー型のホルダーで酢酸アミルの上に浮遊する亜鉛膜を支え、電子回折とX線マイクロアナライザーで調べた。電子回折では、金属亜鉛の場合と同様な回折像が得られた。結果を Fig. 4-3 に示す。



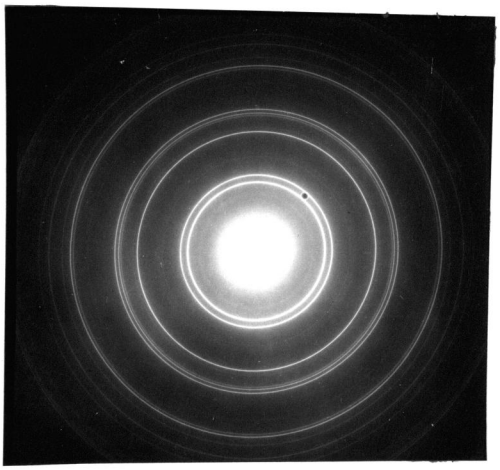


Fig. 4-3. 亜鉛およびアルミニウム (Standard) 蒸膜の電子回折像.

右: アルミニウム, 左: 亜鉛

銅ベースへの亜鉛の蒸着は同時に行われたので蒸着が成功していれば亜鉛の蒸着蒸膜と同じ厚さである。更にその上に 10 ～ 13 層の銅蒸着膜を階段的に積み重ねる。一層の厚さは 600～800 Å である。

4・1・3 測定結果.

測定は JXA-3 XMA および ARL-EPMA を用いて行った。それぞれの装置の取り出し角は 15°, 52.5° であり, 実験の精度を検討することができるばかりでなく, X線の発生が等方的に行われているかどうかを調べることができる。加速電圧の測定は, JXA-3 XMA では負荷電流により、ARL-EPMA では臨界波長を測定して行った。前者では、標準高抵抗 (1000 MΩ) に左右されるので、数%の誤差が考えられる。後者の測定において,

真の値は指示値より、5.8％程度大きいことがわかった。バックグラウンドは JXA-3 XMA では Zn Kα（24°44′；Quartz）の両端（22°44′と 25°44′）で，ARL-EPMA（1.4335 Å；LiF）では 1.332 Å と 1.482 Å で測定し、平均した。これらの点はスペクトルから実験的に見出した。測定結果を Fig. 4-4 に示す。加速電圧の大きいところでは、蒸着薄膜の厚さが十分でないため，ρz の大きい部分では定性的な曲線の変化を考慮し、推定された。

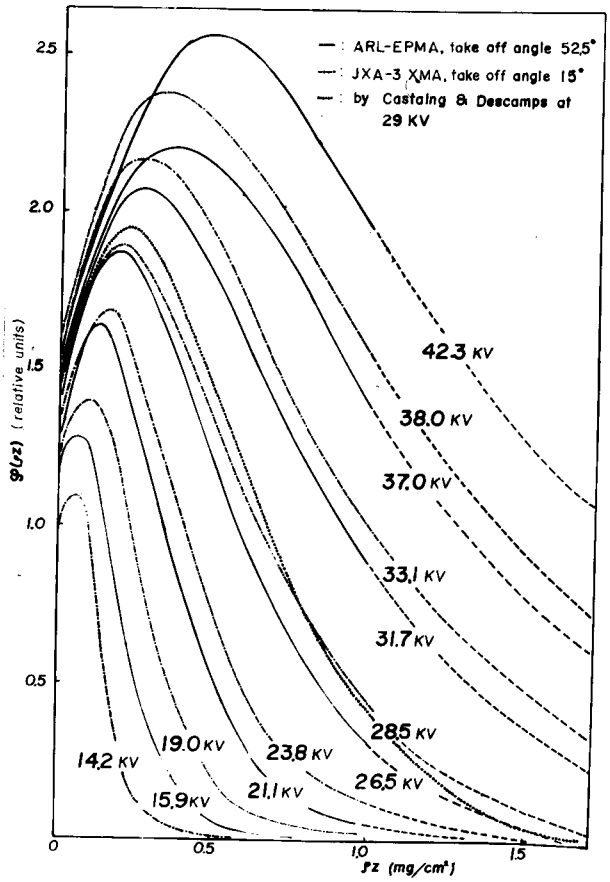


Fig. 4-4　トレーサー法によって、得られた発生函数の加速電圧による変化、

取り出し角の異なった装置による結果を比較する最も簡単な方法は加速電圧に対するピークの生ずる深さ $(\rho z)_{max}$ をみることである。Fig. 4-5 に結果を示す。加速電圧が大きくなるにつれて、徐々に差が現われるがこのような差は試料の設定によっても生ずるものであり，特に取り出し角の小さい JXA-3 XMA では影響が大きい。もう一つの原因として、JXA-3 XMA の加速

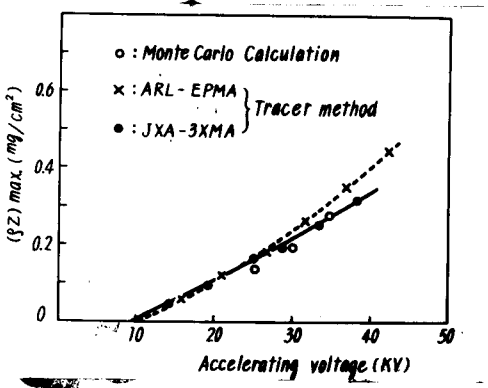


Fig. 4-5　ピーク位置の加速電圧による変化

電圧の小さいことが考えられる。その時には、ピークとなる深さは小さくなる。

得られた発生函数の形状に対して，Castaing (1960)に従って次のような解釈がなされる。

(i) $[\varphi(\rho z)]_{\rho z=0} \geqq 1.0$ となることは次のように説明される。

物質面に入射した電子が試料内へ直進して行くものであるならば、孤立して置かれた蒸膜からの強度と比べてもこれより大きい値を示すことはない。しかし、実際には背面散乱電子の寄与があり、やや深くへ侵入して、再び表面近くへ戻ってくる電子もかなり、多いと思われる。これらの電子が表面にくると再び表面近くで励起の機会を有することになり、孤立しておかれた蒸膜の場合よりも強度が大きくなることは当然予想されることである。

(ii) 曲線はこの値から出発して徐々にピークに向かう。$\varphi(\rho z)$ がピークになる深さは、元素により、また加速電圧により異なるが、原子番号の大きいものほど，また加速電圧の小さいほど浅いところに存在する。

電子が侵入して、多数回の散乱により、入射方向から徐々に逸れていき、遂に、random な状態になるということは、既に指摘されてきたことであるが、このような電子のふるまいは各層における電子の通過距離を大きくし、励起の機会を増加せしめる結果、当然強度が大きくなるところが存在するであろうということは推測できることである。

(iii) ピークを過ぎてから，$\varphi(\rho z)$ は徐々に減少し、実験的に得られた電子の吸収曲線と同様な変化を示すようになる。電子の吸収に比例して、発生X線強度も減じていくと考えられる。

4·1·4 蒸着密度の検討

(i) 亜鉛蒸着膜の密度の検討

発生函数 $\varphi(\rho z)$ の $\rho z=0$ における値の決定に直接関与するものであり，同一条件で蒸着されたとしても、ベースが異なったり、蒸着の不安定さのために、その密度に差が生ずるであろうことが予想される。

蒸着膜の如き、わずかな量を重量測定するということは困難であり、直接密度を測定することはできないがX線の強度を測定することにより、蒸着膜の大体の密度を推定することができる。Fig. 4-6 のように亜鉛の蒸着膜からのX線強度を測定する。真の発生函数 $\varphi(\rho z)$ に対し、ρz までの深さから放出されるX線強度 $\Phi(\rho z)$ は，

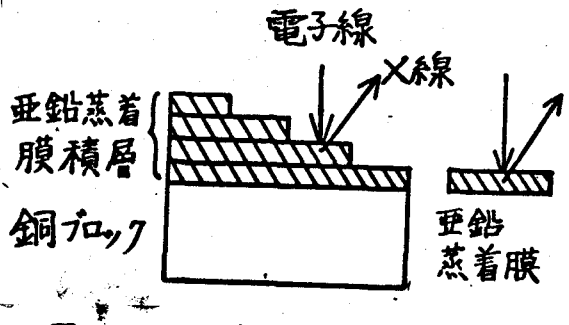


Fig. 4-6 蒸着密度測定原理図

$$\Phi(\rho z) = \int_0^{\rho z} \varphi(\rho z)\exp(-\chi \rho z)\, d\rho z \qquad (4-1)$$

但し $\chi = (\mu/\rho)\operatorname{cosec}\theta$

で与えられ、Fig. 4－7に実線で示したように ρz の函数として変化する。

今、$[\Phi(\rho z)]_{\rho z=\infty}$ の値を検討する。

Standard となる $\varphi(\rho z)$ から求められた $[\Phi(\rho z)]_{\rho z=\infty}$ はすでに単位厚さの孤立して置かれた蒸膜からの強度で規格化されている。一方、十分厚い蒸着膜の積層からの強度 I は規格されていないので実験データを用いて規格化することを考える。

今、蒸着膜積層の場合と同一の条件で厚さ $\Delta\rho_f z$ の蒸膜からのX線強度を I_f とする。単位厚さの場合の強度を I_0 とすると十分薄く、拡散の影響がない時、次式が成立する。

$$I_f = I_0 \Delta\rho_f z$$

但し、ρ_f：孤立して置かれた亜鉛蒸着膜の密度

従って、

$$[\Phi(\rho z)]_{\rho z=\infty} = \frac{I}{I_0} \qquad (4-3)$$

$$= \frac{I\,\Delta\rho_f z}{I_f}$$

$\rho_f/\rho = k$ とおいて $= \dfrac{I}{I_f}\cdot k\cdot\Delta\rho z$

が成立し、

$$k = \frac{I_f}{I}\,\frac{[\Phi(\rho z)]_{\rho z\to\infty}}{\Delta\rho z} \qquad (4-4)$$

から、I_f, I は測定可能であるので $k = \rho_f/\rho$ が求まる。また、k の値を用いて、I_0 が求められ、この値で蒸着膜積層のいろいろの厚さからの強度を規格化する。この値をFig. 4－7 に実線で示す。ここで、両者の密度が同一であれば、同一の ρz に対して同一のX線強度を得ることができる。しかし、実際には蒸着されたものの密度が小さいため、同一のX線強度 I_1 を得るためには、図のように、ブロックの場合の $(\rho z)_1$ の深さに対し、蒸着されたものは、これより大きい $(\rho z)_2$ を要する。蒸着膜の真の密度 ρ' を用いて、

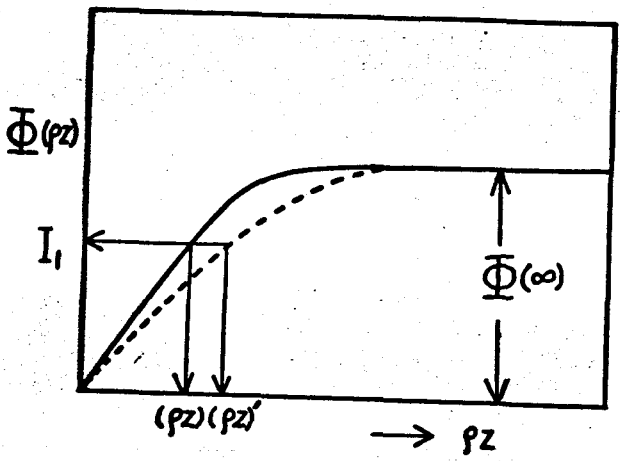


Fig.4-7 蒸着膜とブロックに対する累積X線強度

横軸を ρz でプロットすれば、いずれの場合でも任意の深さ ρz までに含まれる原子の数が等しくなり、従って近似的に考えれば、X線強度も等しくなる筈である。この時、求めようとする真の密度 ρ' は次式で与えられる。

$$\rho' = \frac{(\rho z)_1}{(\rho z)_2} \cdot \rho \qquad (4-5)$$

但し　ρ : ブロックの密度

ここで、真の発生函数の $\varphi(\rho z)$ は、トレーサー法から得られた銅についての結果を用いる。その結果、銅についての蒸着膜の密度は、ブロックの場合と同一であると仮定されている。しかし、仮定が満たされなかった場合でも、少なくとも銅の蒸着膜の密度からのずれを推定することができる。銅蒸着膜についても同様の実験をニッケルのベースを用いて行った。

(ii)　結　果

亜鉛、銅の夫々の蒸着膜に対する結果を Fig. 4-8 と Fig. 4-9 に示す。
垂直に示した線は干渉計の測定誤差を 10 %と見積った時のバラツキを示す。一般に干渉計の測定誤差は 5 %程度と考えられるので、かなり大きく見積った量である。亜鉛の蒸着膜の密度は、二つの試料ではかなり大きな差があり、ほぼ 75 ～ 95 % と考えられる。銅の場合は、ほぼ固体のものと同一であろうと推定される。

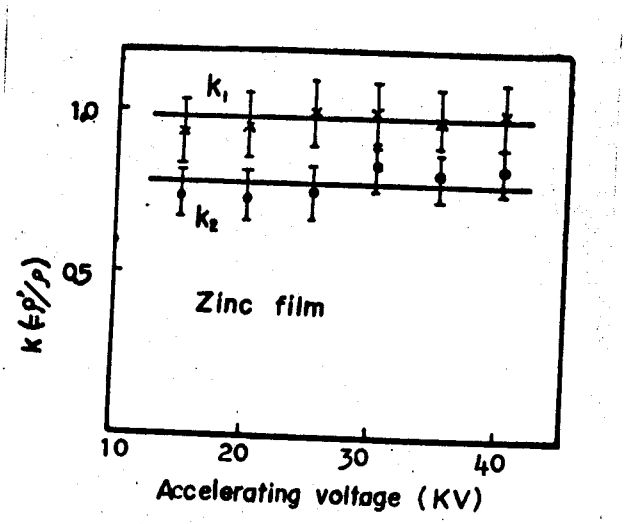


Fig. 4-8　亜鉛蒸着膜の密度

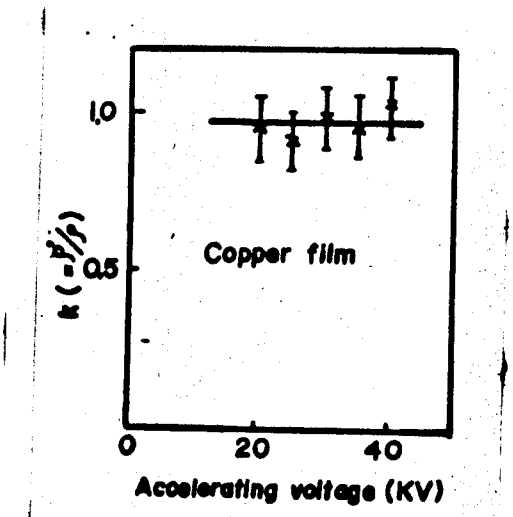


Fig. 4-9　銅蒸着膜の密度

4・2　モンテカルロ法

前章でも述べたように、モンテカルロ計算の結果が一連の実験結果とよく一致しているという事実は、採用されたモデルの正当さを裏付けるものであり、X線発生の現象に関してもよい結果を期待することができる。

4・2・1　電離断面積

(3−29)式で電離確率 $Q_K(E)$ および ω を知れば発生する K_α 量子の数を求めることができる。任意の深さから発生する光量子の数を計算し、深さ方向のX線強度分布(発生函数)を求める。今、分布の相対的な値を問題にするのであれば ω の値は必要でない。

電離断面積 $Q_K(E)$ はエネルギーの函数で Bethe の非相対論の取扱いから、Mott & Massey (1949) は次式を得ている。

$$Q_K(E) = \frac{2\pi e^4}{E_K}\cdot\frac{1}{E}\cdot b\ln\frac{4E}{B} \qquad (4-6)$$

b, B に関しては Worthington & Tomlin (1956) の値

$$b = 0.35$$

$$B = [1.65 + 2.35\exp(1-U)]\cdot E_K \qquad (4-7)$$

を用いると

$$Q_K(E)E_K^2 = 0.7\pi e^2\frac{1}{U}\ln\frac{4U}{1.65+2.35\exp(1-U)} \qquad (4-8)$$

但し　E_K : K殻励起エネルギー

U : E/E_K

となり、$Q_K(E)E_K^2$ は U のみによって与えられ、元素に関係しない値をもつ。この値を Fig.4-10 に Pockman et al (1947) の実験値と比較して示す。同時に、相対性を考慮した理論値(Perlman 1961)を示す。両者の理論はいずれも Born 近似を用いて求められたものであり、従って U の値が大きいところで生ずる差は相対補正によるものと考えられる。

実際、Ni に対しては $U=10$ で $E \fallingdotseq 80$ KeV となり、相対性の効果が無視できない。モンテカルロ計算を行うに当って、銅元素の場合、Pockman et al の実験値を用い、アルミニウムの場合には相対性補正を含まない(4−8)式を用いた。アルミニウムの場合、$U=20$ でも $E=30$ KeV で非相対論的取扱いがむしろ望ましいと云える。

(4−8)式より、銅元素に対して、次式が得られ、$[Q_K(E)]_{Cu}$ が求められる。

$$[Q_K(E)\cdot E_K^2]_{Cu} = [Q_K(E)\cdot E_K^2]_{Ni} \qquad (4-9)$$

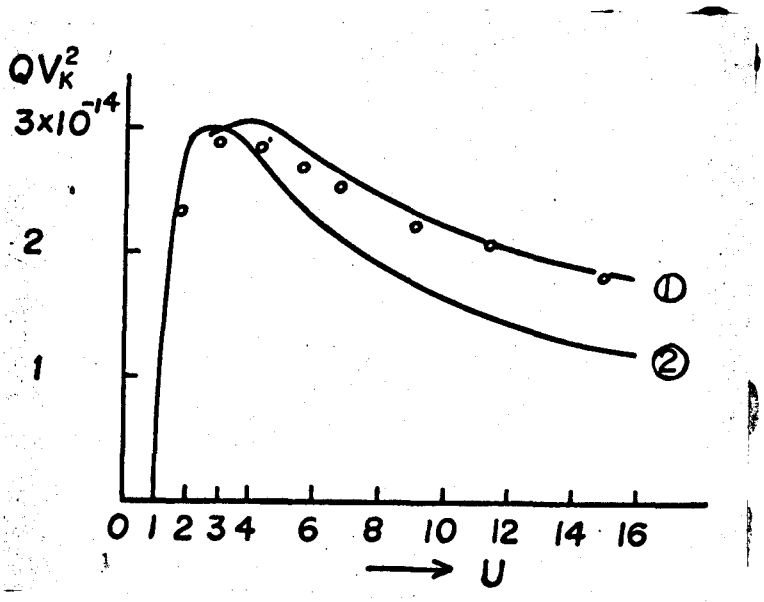


Fig. 4-10
ニッケルのK殻電離断面積.
① relativistic theory (Perlman 1961)
② nonrelativistic theory (Worthington & Tomlin 1956)
o : experiment (Pockman et al 1947)

4・2・2　結　果

計算は、試料を銅の場合で 0.05 μm，アルミニウムの場合 0.1845 μm の薄膜に分割し、各層で全ての電子について総計された。結果を Fig. 4-11 および Fig. 4-12 に示す。トレーサー法との比較も行っている。

なお、モンテカルロ計算の結果は、次のような方法により、規格化されている。即ち、発生函数の ρz に関する積分の値は全強度を与え，強度は $(E-E_K)^{1.7}$ にほぼ比例することから

$$\frac{[\int \varphi_M(\rho z)d\rho z]_{E=E\,\mathrm{keV}}}{[\int \varphi_T(\rho z)d\rho z]_{29\,\mathrm{keV}}} = \frac{[(E-E_K)^{1.7}]_{E=E\,\mathrm{keV}}}{[(E-E_K)^{1.7}]_{29\,\mathrm{keV}}} \qquad (4-10)$$

が成立するように $\varphi_M(\rho z)$ を規格化する。

但し　$\varphi_T(\rho z)$ は、トレーサー法による結果で、銅の時は Castaing & Descamps (1955) による値，また、アルミニウムの時は Nenoc (1966) による値を用いる。

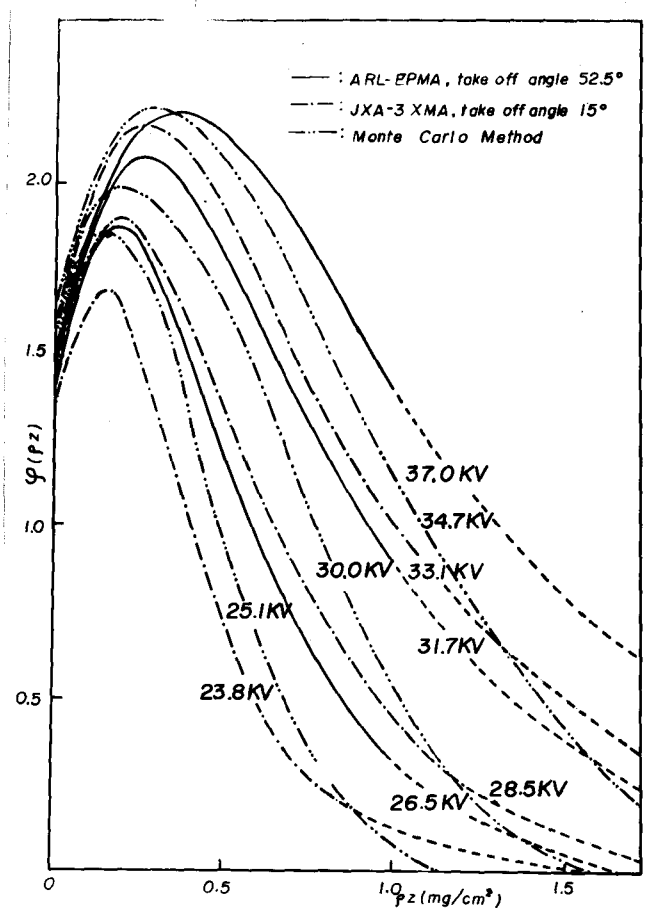


Fig. 4-11 銅の発生函数
(モンテカルロ計算とトレーサー法の結果を比較)

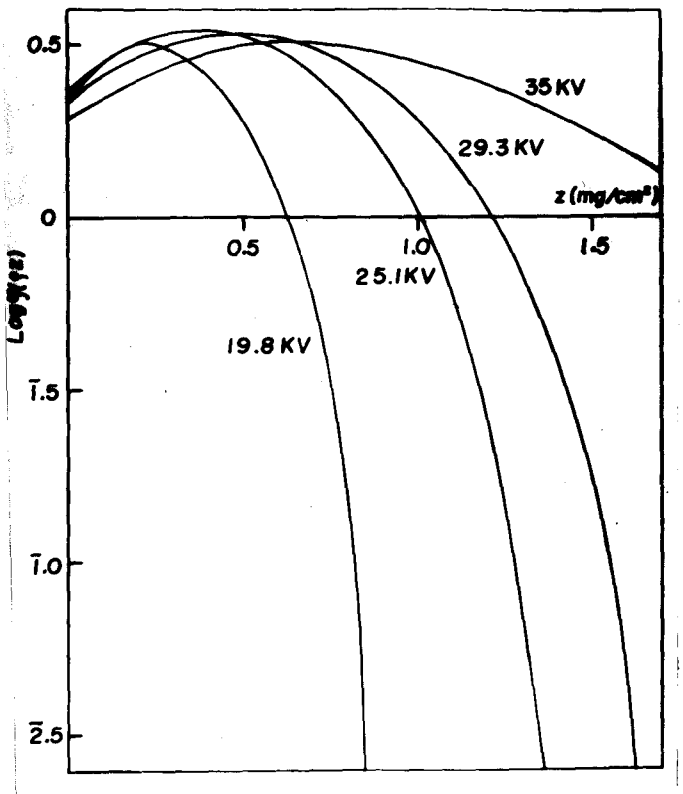


Fig. 4-12 アルミニウムの発生函数
(モンテカルロ計算)

4・3　角度分布の解析による方法

試料面への電子照射により、内部で発生したX線は試料表面に到達するまでに吸収を受ける。従って、外部で観測されるX線強度はすでに試料内で吸収されてきたものであり、これが内部でのX線発生分布に関する情報を含んでいることはいうまでもない。加速電圧に対するX線スペクトルの変化（Nanson & Salem 1961）や角度分布からX線発生の有効深さを求める研究（Green 1964）も、このデータの有する情報を取り出したものであり、本節でのべる角度分布の解析によって、発生函数を求める方法もこれら一連のものに類するものと云えよう。

発生函数を $\varphi(\rho z)$ とすると取り出し角 θ_i で観測される強度 $F(\chi_i)$ は次式のようになる。

$$F(\chi_i) = \int_0^\infty \varphi(\rho z)\, e^{-\chi_i \rho z}\, d\rho z \qquad (4-11)$$

ここで　$\chi_i = \dfrac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \theta_i$

上式は、助変数 χ_i に関するラプラス変換であり、$F(\chi_i)$ の測定値から逆変換により、解析的に $\varphi(\rho z)$ を求めることができる。しかし、通常ラプラスの逆変換は容易でなく、むしろ、$\varphi(\rho z)$ に近似函数を与え、(4−11)式の右辺を explicitly に表現しうるならば、直接に、$F(\chi_i)$ を用いて $\varphi(\rho z)$ を決定することが可能となる。このような方法で発生函数を求めるために角度分布装置を試作し、測定データを基に解析を行った。

4・3・1　角度分布装置

X線強度の角度分布測定装置の原理図を Fig. 4−13 に示す。Fig. 4−14 にその概観を示す。

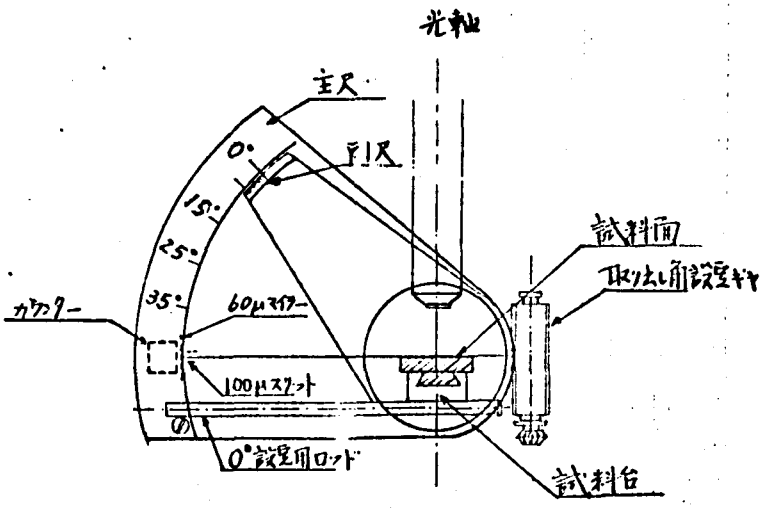


Fig.4−13 X線角度分布測定装置原理図

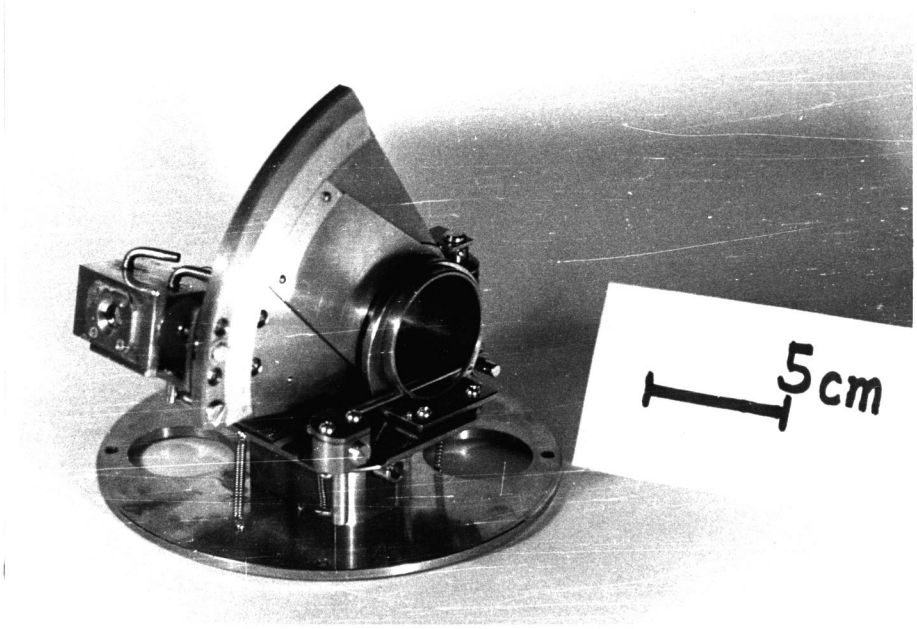


Fig. 4-14　角度分布測定装置概観図

これらは、従来のJXA-3 XMAの装置に付属せしめて実験できるように設計されており、取り出し角は0°より45°まで連続して測定可能で、真空外よりギャーにより任意の角度に設定できる。角度目盛は、ガラスプレートを通して外部から読み取る。試料面およびカウンタースリットを一平面内にもってくるため、角度目盛を零にセットし、試料台の両端に設けられたV字型の溝を通して、その延長にスリットがくるようにルーペで見ながらスリットを上下動して調節した。

以下、装置に対して考慮された機械的な精度等について列挙して述べる。

① 角度目盛の刻み精度は20″である。

② measuring machineを用いて、検出器の回転中心が見い出され、この中心に対する主尺の回転角度が調べられた。その結果、主尺の(−10°〜60°)の範囲で+1′30″の誤差が生じていることがわかった。

回転中心がマークされ、電子ビームがこの位置にくるように光学顕微鏡の下でこのマークを用いて調整された。

③ スリット巾の決定は次のようにしてなされる。

測定精度の二桁目までスリット巾の影響を全く除くためには

$$\left|\frac{dI}{d\theta}\right|\Delta\theta < 0.01$$

但し $dI/d\theta$ は角度による強度の変化の割合であり、$\Delta\theta$ はスリット巾の回転中心をにらむ角を与える。$dI/d\theta$ は角度が小さくなるほど、大きな変化を示すので、測定の中で最も小さい角度でのデータを用いて決定すれば十分である。

今、銅元素、30 KV の場合の推定値を用いて検討する。

$$\frac{dI}{d\theta} = \left\{ [I]_{\theta=2^\circ} - [I]_{\theta=4^\circ} \right\} / 2^\circ = 0.1 \ (1/^\circ)$$

の時 $\Delta\theta < 6'$ が得られる。

従って、スリット巾 Δl は

$$\Delta l = r \Delta\theta$$

r： 回転中心 から、スリットまでの距離

で決定される。 $r = 60$ mm に対し、$\Delta l \fallingdotseq 100\mu$ となる。

④ 取り出し角は副尺を用いて、2′以内の精度で設定でき、精度を真空中でも維持しうるよう XMA 本体外壁から浮かせて保持されている。

⑤ コンデンサーレンズのみで集束し、$\phi = 0.5$ mm のスリットを用いて、試料面上に 0.5 mm ϕ のビームをつくった。

4・3・2 測 定

(i) 比例計数管の特性

特性X線の分光は、軽元素への応用を考慮して、非分散方式を採用した。検出器は PR ガス・フロー比例計数管を用い、シングルチャンネルの波高分析器により測定した。比例計数管の特性が精度に与える影響が大きいので、ここで、これらについて若干の考察を加える。

ガスフロー比例計数管に一定波長のX線が入射した時、得られる波高分布を Fig. 4-15 に示す。通常、計数管に入射するX線のエネルギーと出力パルスの波高値は比例しており、一定のエネルギーの光量子に対しては一定の波高値が維持される。その時、波高分布の波高値に対応して得られる強度（出力パルスの数）は入射X線の強度に比例する。しかし、入射X線強度が増加すると計数管内の正イオン空間電荷の影響により、パルスの波高値が低下し（Fig. 4-16(a)），波高分布は図のように広がりを示す（Fig. 4-16(b)）。従って、エネルギー分解能も悪くなる。このような事情により、波高値を低下せしめないように入射X線強度を調整しなければならない。ふつう、全出力パルス数 10^5 cpm 程度が限度

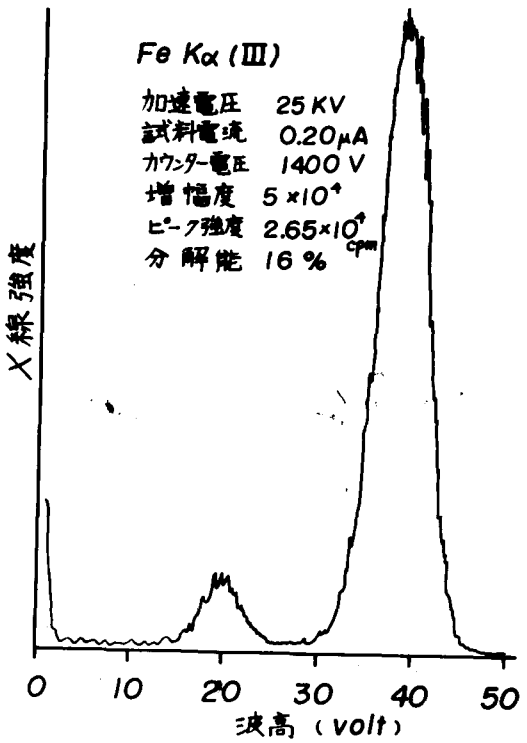


Fig. 4-15 比例計数管内に生ずるパルスの波高分布

である。実験に際し、カウンター特性を同一条件に保持するために、コンデンサーレンズを調節し、ほぼ surplus で 10^5 cpm になるようにした。安定な波高値を得るため、window 巾を広くとった（4 volt 程度）。その結果、強度も増加せしめることができる。

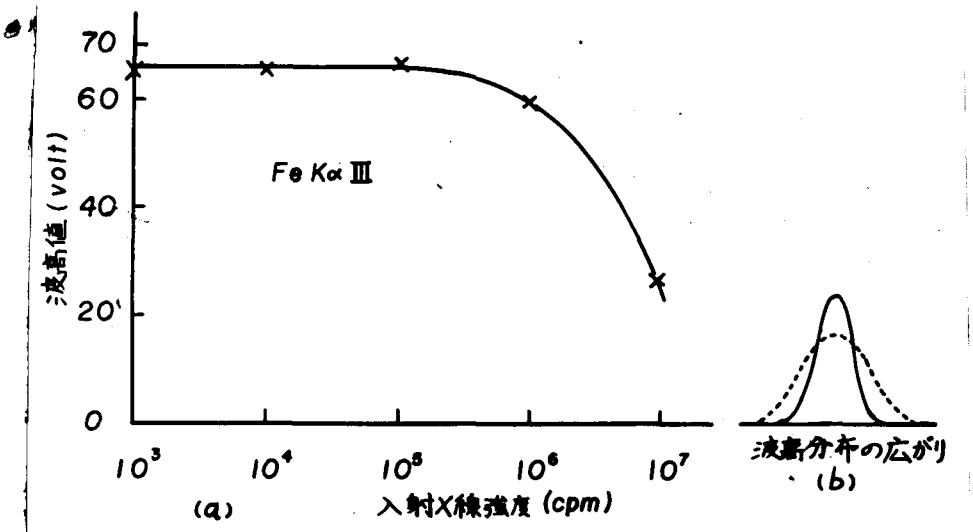


Fig. 4-16 入射X線強度に対する波高値の変化

(ii) コンタミネーション（contamination）

非分散方式は、強度を十分に得ることができるので試料電流を小さくすることが可能となり、コンタミネーションの影響もかなり小さくなるが、一連の実験を完了するまでに、ほぼ30分以上の時間を要し、この間、コンタミネーションのため、照射面がかなり変色しているのがみられた。わずかなコンタミネーションは測定方法の工夫により、避けることができる。即ち、(45°, 2°), (45°, 4°), (45°, 6°), … のような測定の順序を立てるならば常に同一条件の強度で規格化されるのでコンタミネーションの影響が除かれる。

(iii) 背面散乱電子の除去

カウンターへの背面散乱電子の侵入を防ぐために図のような（Fig. 4-17）偏向板がスリットの前面に取り付けられた。背面散乱電子の有するエネルギーは入射電子のエネルギーに近いものが多く、これらを完全に防ぐことができるように電圧が選ばれなければならない。30 KeV の場合、$d = 2$ mm, $l = 20$ mm に対して 1200 volt の電圧が必要である。偏向板に与えられた電圧によって、カウンターおよび電子ビームが擾乱される懸念を検討するため、銅元素に対する実験において 60 μ のマイラー膜のみで背面散乱電子を除去し、実験を行っ

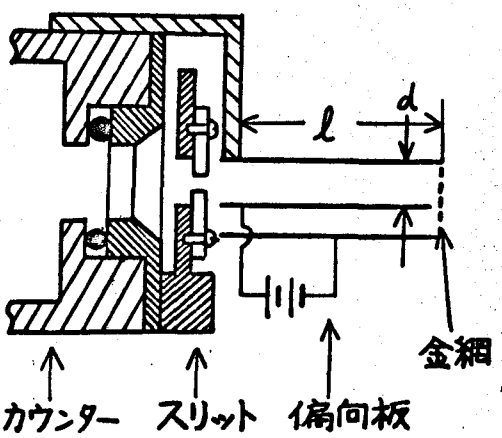


Fig. 4-17 偏向板による背面散乱電子の除去

たが、結果に変りがなかった。

4・3・3 測定結果

上述のように、入射X線強度をほぼ 10^5 cpm (surplus において) に維持するため、試料電流はコンデンサーレンズの電流を調節して変化させられた。試料電流は 10^{-8} A程度である。真空度は 10^{-5} mmHg に保たれる。測定は 45°の角度から始まって 2°まで、15～20のサンプリングで行われた。波高分布が変化していないかどうかをみるために、波高分布がレコーダーで記録された。Fig. 4-18, Fig. 4-19 に銅、アルミニウムについて測定された特性X線の角度分布を示す。

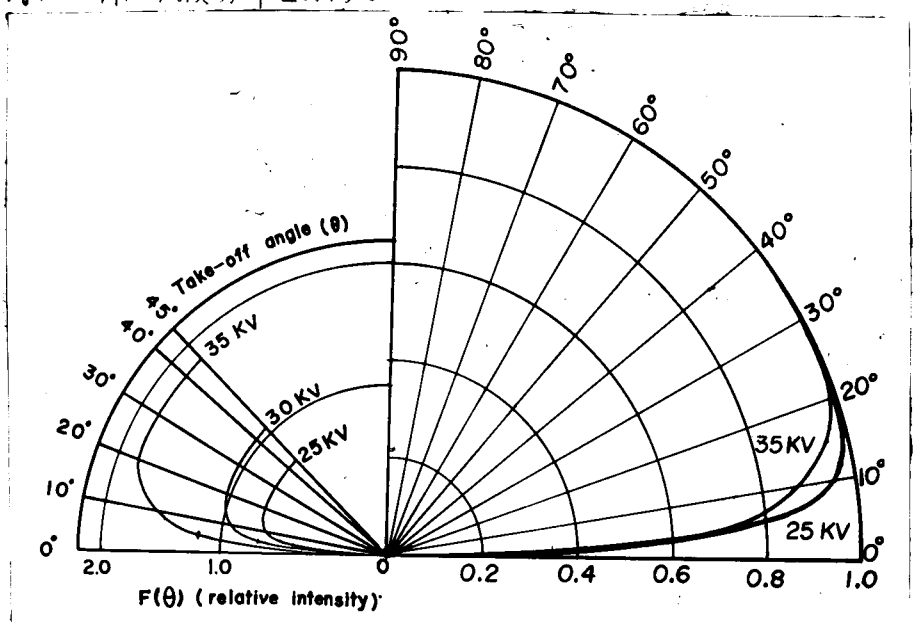


Fig. 4-18 銅特性X線の角度分布

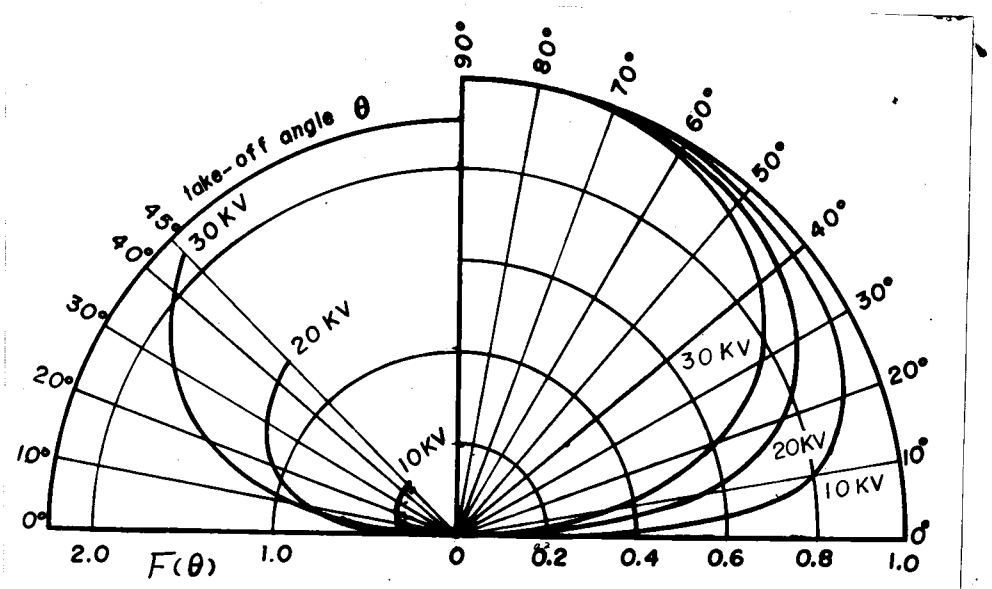


Fig. 4-19 アルミニウム特性X線の角度分布

右側： F(90°)の値により規格化されている。

左側： (4-10)式に従って規格化されている。

4·3·4 解析方法

4·3·4·1 連立方程式による解

Kirkpatrick & Hare (1934) に従って，物理現象を考慮して、発生函数 $\varphi(\rho z)$ の函数型を決定する。

① 有限のエネルギーの供給のもとでは、決して無限の値をもつことはできないし，負の値も許されない。

② X線発生のない $\rho z < 0$ の値では $\varphi(\rho z) = 0$ と定められる。

③ 電子の到達できない試料の深い部分ではX線の発生はない。連続X線の影響が無視できない時は新たに考慮される。

④ 強度分布はゆるやかな傾斜でもって、零に接近していく。

等の条件を満足するものとして、次の函数が適当である。

$$\varphi(x) = e^{-Hx}(a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \cdots) \qquad (4-12)$$

但し $x = \rho z$

この函数を(4−11)式に代入し，$F(\chi_i)$ を求める。

$$F(\chi_i) = \frac{a_0}{H+\chi_i} + \frac{a_1}{(H+\chi_i)^2} + \frac{2!\,a_2}{(H+\chi_i)^3} + \cdots \qquad (4-13)$$

上式を適当な項数で制限すれば、未知数 $H, a_0, a_1, \cdots$ と同数の $F(\chi_i)$ のデータを用いて、これらの未知数を決定することができる。

以上のように、試料中における吸収が発生分布の情報を与えてくれるわけであるが、実際に計算を行ってみると吸収係数の小さい場合や加速電圧が低く表面における発生が主要な部分を占めるような場合には (4−13)式の解は不安定となる。上記のことを明確にするため，トレーサー法により得られた $\varphi(x)$ を用いて $F(\chi_i)$ を求め，この値から $\varphi(x)$ を再現することを試みた。$0° \sim 44°$ の範囲で $2°$ 間隔で求められた $F(\chi_i)$ のうちから，$m=4 \sim 5$ ケのサンプリングが選ばれた。Cu に対して 25，29，35 KV，Al に対して 29 KV のデータについて行った。その結果、次のような事実が明らかにされた。

① $m=4$ と 5 では得られた結果に殆んど差はない。

② $\varphi(x)$ を再現するには $F(\chi_i)$ の精度は Au (29 KV)，Al (29 KV) の場合は二桁が必要である。

③ Al (29 KV) の場合には二桁目のわずかな変動は大きな影響を与えない。

④ Cu に対しては 29 KV では三桁以上，35 KV では二桁以上の精度が必要である。

⑤　結果は、$F(x_i)$のサンプリングのとり方に左右される。

⑥　サンプリング点の，結果に与える影響は取り出し角が大となるほど小さくなる。

⑦　適当なサンプリングとして、例えば（2°, 8°, 14°, 20°），（1°, 6°, 14°, 30°）が挙げられるがしばしば複素根も得られた。

以上述べたように、連立方程式を解く方法は簡単であるが $F(x_i)$ の測定に高い精度を必要とし、実際に得られる二桁程度の精度ではこの方法は適用できない。数個のデータから導かれる解は各データに掛る比重が大きく、実験誤差の，結果に及ぼす影響は大きくなる。このような欠点を補なう方法として、最小自乗法が採用された。得られる実験データ全てを、同時に、解析に用いることができるという利点がある。

4.3.4.2　最小自乗法

$\varphi(x)$の近似式として（4－12）式を用いる。

最小自乗法によれば、測定値と近似函数の差、即ち、誤差の自乗の和

$$\sum_{i=1}^{m} \rho_i^2 = \sum_{i=1}^{m} \left| F(x_i) - \left\{ \frac{a_0}{(H+x_i)} + \frac{a_1}{(H+x_i)^2} + \frac{2!\,a_2}{(H+x_i)^3} + \cdots \right\} \right|^2 \qquad (4-14)$$

が最小になるように $H, a_0, a_1, a_2, \cdots$ を決定しうる。

（4－14）式に最小自乗法を適用し，

$$\sum_{k=1}^{m} a_k \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(H+x_i)^{k+l}} = \sum_{i=1}^{n} F(x_i) \cdot \frac{1}{(H+x_i)^{l}} \qquad (4-15)$$

$$(l = 1, 2, \cdots, m)$$

が得られる。（4－15）式は未知数 $a_0, a_1, a_2, \cdots$ に関しては線型となっているが，H に関しては非線型である。この場合にも H の初期値を適当に選び、線型で取扱い，iterationにより解を求めることが可能であるが、このようにして得られた解は $\sum \rho_i^2 = minimum$ という数学的な条件を満たすのみで、物理的条件を全く無視した解が得られることが予想される。このような事柄を避けるため，$H = constant$ として、適当な値を最初に与え，残りの未知数 $a_0, a_1, a_2, \cdots$ を最小自乗法で決定することを試みた。H と n 個の $F(x_i)$ のデータを用いて、上の連立方程式を解けば a_k が求まる。トレーサー法により得られている発生函数 $\varphi(x)$ がガウス分布に近い形状を示すということを考え，最小自乗法の予備計算を行うに際し，$F(x_i)$ として，（4－11）式にガウス分布の $\varphi(x)$ を代入して求められた $F(x_i)$ の値をデータとした。

予備計算

$\varphi(x)$ として

$$\varphi(x) = y_3 e^{-y_2(x-y_1)^2}$$

$$y_1 = 0.4 \ , \ y_2 = 2.0 \ , \ y_3 = 1.0$$

を用いて，（4－11）式より $F(x_i)$ を求める。

質量吸収係数として，アルミニウムの値を用いた。

即ち

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} = 0.3857 \quad g/cm^2$$

以下に示すサンプリングを用いた。

$$i = 1, 2, 3, \cdots, 10, 11, 12, 13, 14, 15.$$

$$\theta_i = 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ, \cdots, 22^\circ, 24^\circ, 26^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ.$$

Fig. 4－20 に H をパラメーターとして得られる解の変化を示す。太線は標準になるガウス分布を示す。残差 $\sum \rho_i^2$，$[\varphi(x)]_{x=0}$，および 最大値をとる時の x の値 x_{max} を Fig. 4－21 に示す。但し、データは三桁まで正確であり，項の数は 3 である。

これらの結果から

① ガウス分布に対しては、三項数のみでも近似解は得られるが、正確な解を期待することはできない。

② H に対するこのような変化（参照：Fig. 4－20）は一般にみられる。

③ 残差 $\sum \rho_i^2 = minimum$ となる結果を最適な解と考えることはできない。

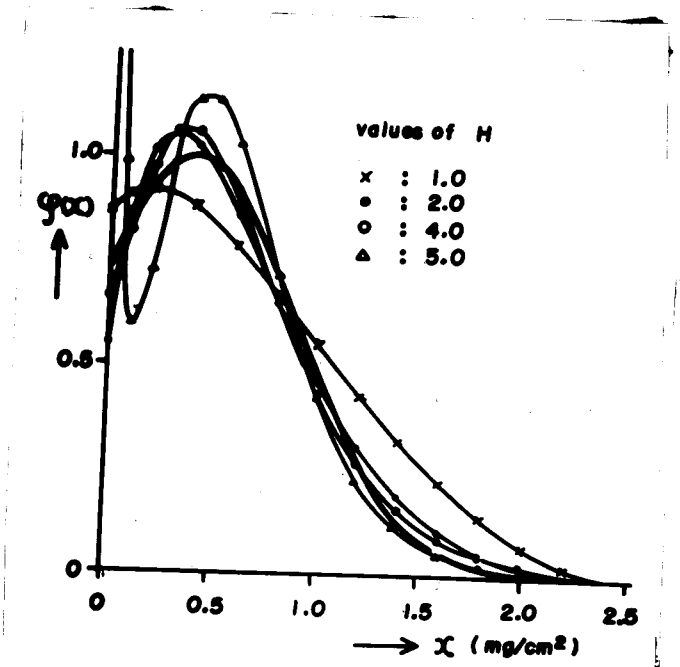


Fig. 4-20 H による解の変化

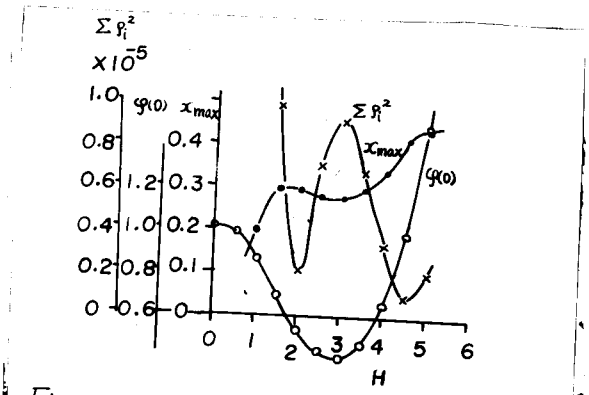


Fig.4-21 H に対する $\sum \rho_i^2$, $\varphi(0)$, x_{max} の変化

次にデータの精度について検討する。

Fig. 4-22 にデータを二桁，三桁まで正確にとった場合の各々について，三項，八項まで計算した結果を示す。二桁の場合でも、近い解が得られるが項数を増しても意味がない。データが三桁まで正確であると八項までとればかなりよい結果が得られる。実験においては，データの精度を四桁以上に上げることは困難であり，従って、データの精度が三桁目まで高められるならば、かなりよい結果を期待することができるが二桁の場合には大体の推定値として扱うことが望ましい。

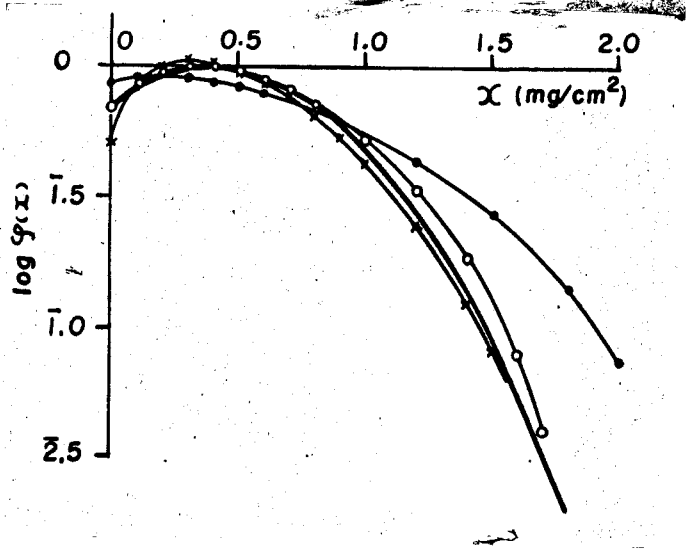


Fig. 4-22　データ精度による解の変化

—— : Standard（真の値）

—●— : データ精度二桁（H=1，項数3）

—×— : データ精度二桁（H=1，項数8）

—○— : データ精度三桁（H=2，項数8）

以上の結果をそのまま一般の場合に適用することはできないが、実際には Cu（μ/ρ = 0.0527），25KV の場合でも解を導き出すことができる。Fig. 4-23 にアルミニウムについての結果を示す。次に述べる山登り法は出発点が真の値の近くに予想されるような時にはその偉力を発揮することができるということを考え合せると現段階においては、この最小自乗法を山登り法の出発点の近似値として採用することができる。

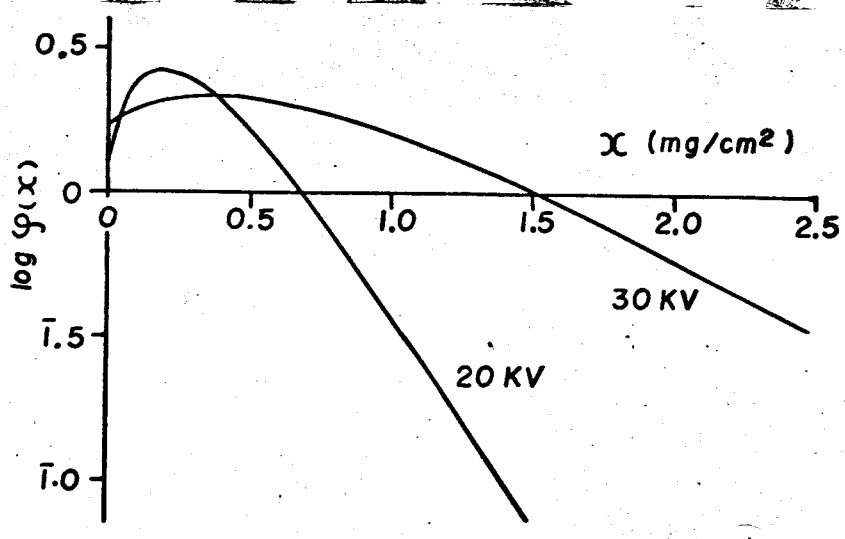


Fig. 4-23　アルミニウムの発生函数（最小自乗法の結果）

4-3-4-3 山登り法（maximum seeking method）

トレーサー法の結果がガウス分布の形状を示しているという事実は、前述のように精度の高いデータを期待できない現状では $\varphi(x)$ を求める上において非常に有益な示唆を与えるものである。即ち、発生函数 $\varphi(x)$ がガウス分布をなしているという仮定を与えるならば、この分布は単純な三つのパラメータにより決定され，しかも、分布のパラメータによる変化は，y_3 により、縦軸方向の伸縮，y_2 により，巾の広がり，y_1 により、横軸方向の平行移動が容易になされるという非常に直感的に理解し易いものである。測定値に最も適合するようなパラメータ y_1, y_2, y_3 を決定することができるならば真の発生函数がガウス分布をなしている限り、わずかな誤差はガウス分布の安定さにより、十分補正することができる。山登り法がこの要望に応えてくれるものであろう。

いくつかの独立変数 $y=(y_1, y_2, \cdots, y_n)$ で決定される "objective function" と呼ばれる函数 $f(y)$ を最も適当な値にするためには y をどのように与えればよいかというような最適化の問題では高速計算機の発達と共に、ますます重要な役割を果すようになってきた（Crockett & Chermoff 1955, Brooks 1959, Buck 1962, Dickinson 1964）。

数値計算によらねばならぬ objective function に対して、最適化を遂行する方法には、いわゆる "slope correction method" と "search method" がある。これら各々の方法においても種々の方法があり，どの方法が最も適しているかは，objective function の性質を考え合せて採用されねばならない。現在の問題に関しては、割合簡単な函数形であること，cut and try でその計算過程におけるステップ等の大きさを適宜調節しうること，パラメータの数が少ないこと、出発点がほぼ推定しうること等を考え、"Steepest ascent" の方法を採用した。以下に，Steepest ascent による山登り法を要約する。

<u>問題</u>

n 個の変数からなる objective function $f(y)=f(y_1, y_2, \cdots, y_n)$ を最小にする y の値 $C=(C_1, C_2, \cdots, C_n)$ を求めること。

<u>解法</u>

y' を真の値 C に近い値とする。
C に近ずくために、順次とるべき y の値は y^0 における $f(y)$ の最大傾斜の方向にとられる（Fig. 4-24）。

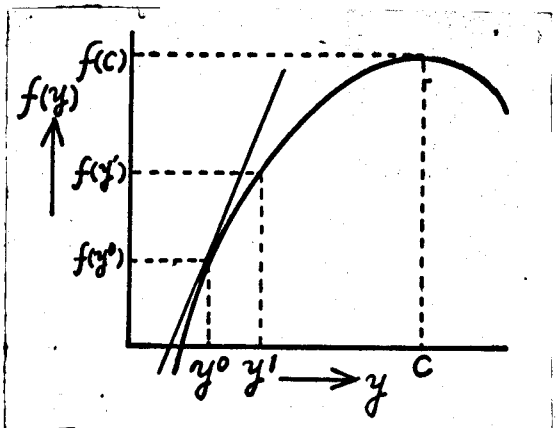


Fig. 4-24 山登り法（steepest ascent）原理図

即ち、

$$y^{(m+1)} = y^{(m)} + h \frac{\frac{\partial f}{\partial y_i}}{\sum \frac{\partial f}{\partial y_i}} \qquad (4-16)$$

から、求められる。

h はステップの大きさを決めるパラメータである。この変数は $y_1, y_2, \cdots,$ の各々について求められ、この値での objective function の値 $f(y^{(m+1)})$ と直前のステップでの $f(y^{(m)})$ の値を比較する。

もし

$$f(y^{(m+1)}) - f(y^{(m)}) > 0$$

ならば、そのまま同じステップで進み

$$f(y^{(m+1)}) - f(y^{(m)}) < 0$$

となった時

$$h^{(m+1)} = h^{(m)} \times \alpha \qquad (4-17)$$

$$(0 < \alpha < 1)$$

とステップ巾を小さくとり、再び、負となった直前の値に戻って同様な操作を繰り返す。然る後、ステップ巾を十分小さくとらねばならなくなった時（即 $h < \varepsilon$），計算は完了する。

steepest ascent の方法は、一般に収束が遅く，出発点を真の値に近く選ぶことが必要である。不適当な出発点の選定は、収束を遅くし、また最適値から遠去かって行くような方向をとることがある。また、極大値、極小値に収束するよりも "inflection point" とか "saddle point" に収束する。

その他、数値計算による微分にかなりの計算時間を要する等の短所を有する。

以上のように、出発点の選定が収束に対して、非常に重要な役割を果たしていることがわかる。

今、

$$f(y) = -\sum_{i=1}^{n} \left| F_m(\theta_i) - \int_0^\infty y_3 e^{-y_2(x-y_1)^2} e^{-x_i x} dx \right|^2 \qquad (4-18)$$

但し $F_m(\theta_i)$ ： 取り出し角 θ_i における X線強度の測定値

x_i ： $(\mu/\rho)\operatorname{cosec}\theta_i$

において、$f(y) = \text{maximum}$ となるように独立変数 y_1, y_2, y_3 を求める。

Steepest ascent method による山登り法では真の値の近くで小さな谷を見い出すことがしばしば見られることである。また、物理的な意味を考えると、たとえ、極値でなくとも決定されるべき、y_1, y_2, y_3 のより好ましい値が存在する場合もある。以下に、このよう

な場合について、検討を行ってみる。

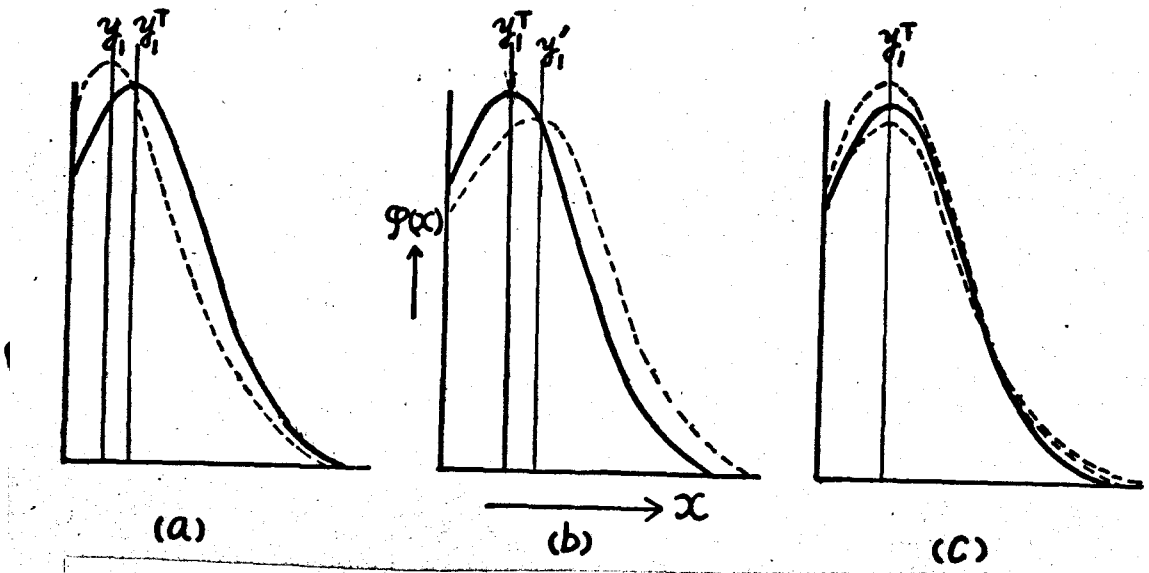


Fig. 4-25 x軸方向平行移動による解の修正

Fig. 4-25の実線は真の値を示し，点線は真の値近くで見い出された極値を与える解である。最も単純には y_1 が真の値 y_1^T から、わずかに小さい値をもっていると考えることができる。これと同じ極値を有するものとして Fig. 4-25(b)のように y_1^Tより大きい y_1' をもつ値を見い出すことができる。

$$\Delta F(\theta) = F_m(\theta) - F(\theta) \qquad (4-19)$$

但し　$F(\theta)$ は計算値を与える。

と表わすと (a) の場合は、小さい角度 θ_1 に対しては吸収効果が大きいため、表面近くの値が大きな寄与をなし、図から明らかに、

$$\Delta F(\theta_1) = F_m(\theta_1) - F(\theta_1) > 0$$

となる。また、大きな角度 θ_n に対して、深い部分からの寄与が大きくなり、

$$\Delta F(\theta_n) = F_m(\theta_n) - F(\theta_n) < 0$$

となる。Fig. 4-25 (b)の場合は同様に、次式のようになる。

$$\Delta F(\theta_1) < 0$$

$$\Delta F(\theta_n) > 0$$

実際には、真の値 y_1^T を求めることが望ましく、極値からある程度離れてもわずかな相違であれば、解として十分採用することができる。そのような解を見い出すには (a) の場合には y_1 を右へ平行移動し、(b) の場合には左へ平行移動する。

その時

$$\Delta F(\theta_1) < 0 \quad かつ \quad \Delta F(\theta_n) < 0$$

或いは

$$\Delta F(\theta_1) > 0 \quad かつ \quad \Delta F(\theta_n) > 0$$

のいずれかに該当する値をもつことになる。

以上の方法は、到達した小さな谷から脱出すべき手段としても最も偉力を発揮するもので、このような現象は実際の計算において、しばしば見ることができた。

使用した計算のプログラムのフローチャートを Fig. 4−26 に示す。

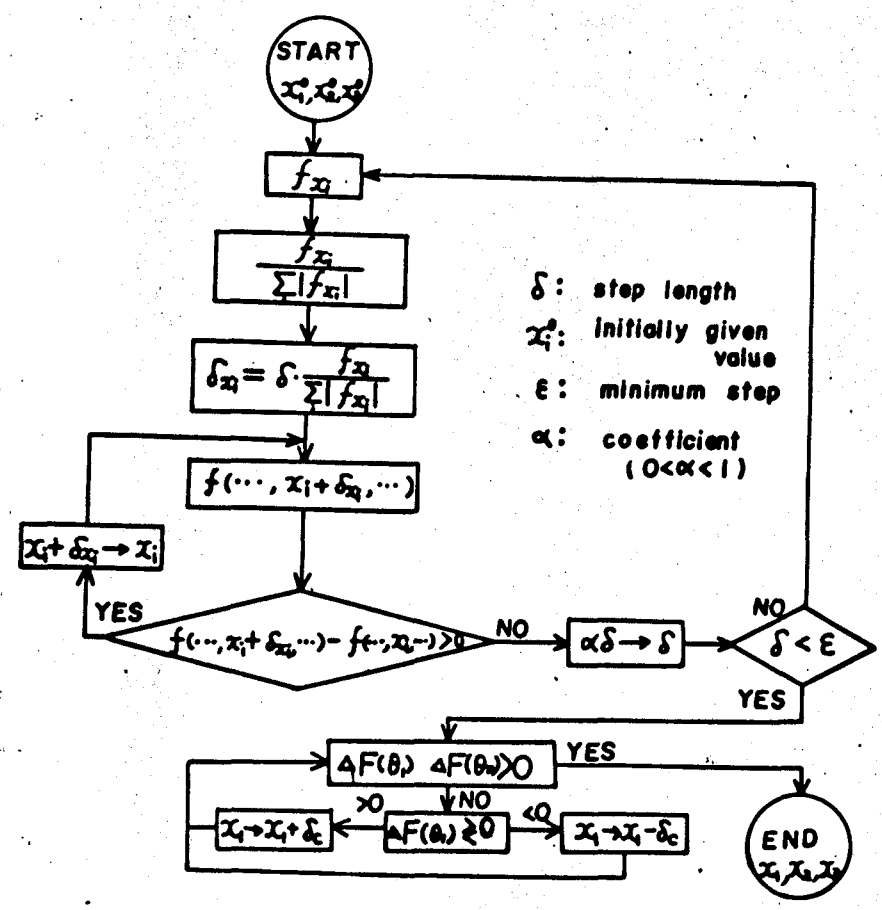


Fig. 4-26 steepest ascent method による optimization のフローチャート

初期値の検討

銅元素に対しては、すでにかなり信頼しうるデータがトレーサー法より得られており、この値を検討すれば、ガウス分布と仮定した時の

$$y_3 \cdot e^{-y_2(x-y_1)^2}$$

の（y_1, y_2, y_3）の初期値が得られる。しかし、アルミニウムに対しては初期値を与えるほど信頼しうるものがなく、最小自乗法から得られた結果を用いた　（註：現在(1966) Kenoc によるトレーサー法（Mg トレーサー）の結果があり、結果で比較する。）

予備計算のところで示したように一般に最小自乗法は（$\log \varphi(x), x$）の座標でのプロットに対して、x が十分大きいところでは直線的に減少し、特に、アルミニウム、30KVの結果では range を越えた深さでも、かなりの大きな値（ピーク値の10％程度）をもっているので、連続X線による影響もアルミニウムの場合は小さく、不都合である。従って、この結果から、ガウス分布の初期値（y_1, y_2, y_3）を得る際には、実験値から得られる range を越えた深さでは十分小さい値しか持ち得ないことを考慮に入れなければならぬ。

ガウス分布に対する山登りでは y_2 は収束が遅く、初期値から大きな変化はしない。その結果、y_1, y_3 がこれを補償するような方向に進み、真の値を示さないことになるので、特に y_2 の初期値の決定は重要である。

また、予備計算でわかるように、最小自乗法ではピークとなる位置を十分に与えることができず、真の値よりもかなり小さく求まる。従って、y_1 の真の値は最小自乗法から推定される値より、やゝ大きくなると考えられる。

計算結果

計算は銅、アルミニウムについて行った。初期値は銅の場合、トレーサー法の結果から推定し、アルミニウムの場合、前節の最小自乗法から推定した。ステップの大きさ δ_i は夫々 0.01, 0.1, 0.5 で step length factor α は 0.1 を用いて、ε は 0.001 の値で十分であった。計算は本学設置の 2206 電子計算機を用いて行った。※ 一つの計算を遂行するために 30 分～60分 の計算時間を必要とした。物理的意味を考慮したり、他に極値が存在しないかどうかを再検討したりしなければならないので一つの結果を得るには、これより更に多くの時間を必要とする。

銅についての結果を Fig. 4－27 に示す。モンテカルロ法の場合と同様な方法により、規格化されている。アルミニウムについては、次節において、他の結果と比較検討を行う。

※ 城研究室の安井裕先生より多くの御教示をいただいた。

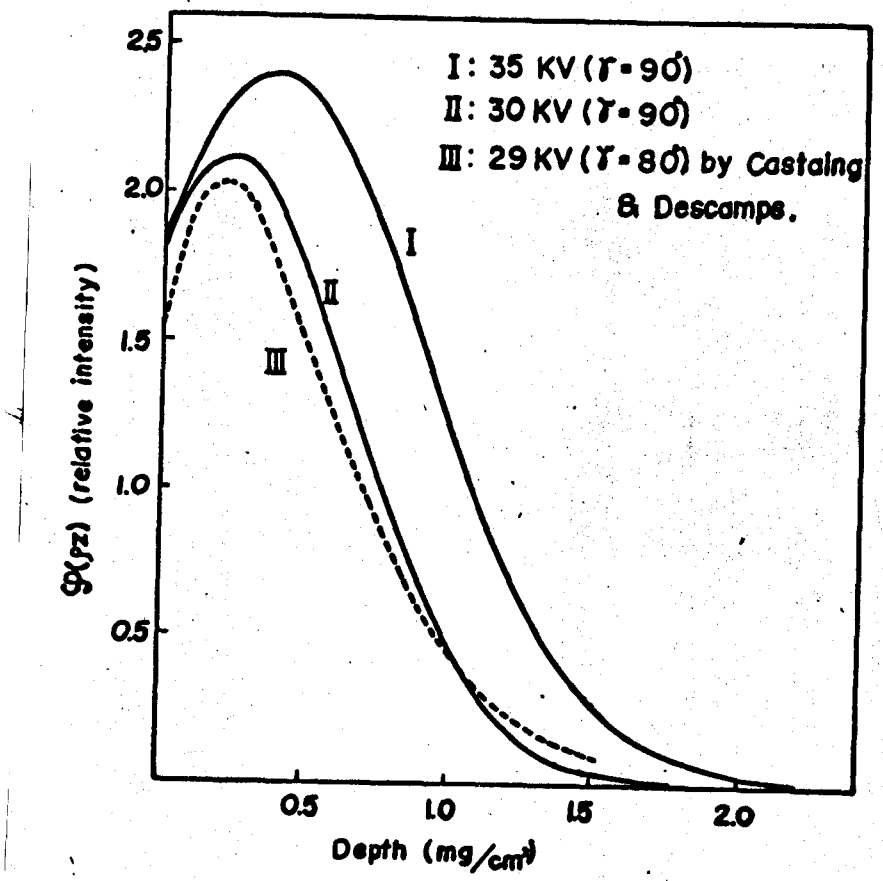


Fig. 4-27 銅の発生函数
(maximum seeking methodの結果)

4・4 各方法の比較

Fig. 4-28, Fig. 4-29 に各方法によって得られた発生函数の結果を比較する。銅の場合は三方法の結果はかなりよく一致する。これらの結果より、銅の場合はかなり精度の高い結果が得られているものと思われる。一方、アルミニウムの場合は、モンテカルロ法の結果は他の結果に比べて、非常に減衰が速く、また、吸収係数 $\mu/\rho = 0.3857\ cm^2 g^{-1}$ に対する角度分布の解析の方法による結果は発生分布のピークとなる深さを深く見積っている。

先ず前者について考えてみると，銅の場合には発生函数は extrapolated range のところで十分大きい減衰を示しているのに反し，アルミニウムの場合、トレーサー法および角度分布解析による方法の結果は最大侵入深さと考えられる 2.10 mg/cm^2 の深さでもかなり大きい値をもつ。このような差違が生ずる原因としては次のような多くの要素が考えられ、

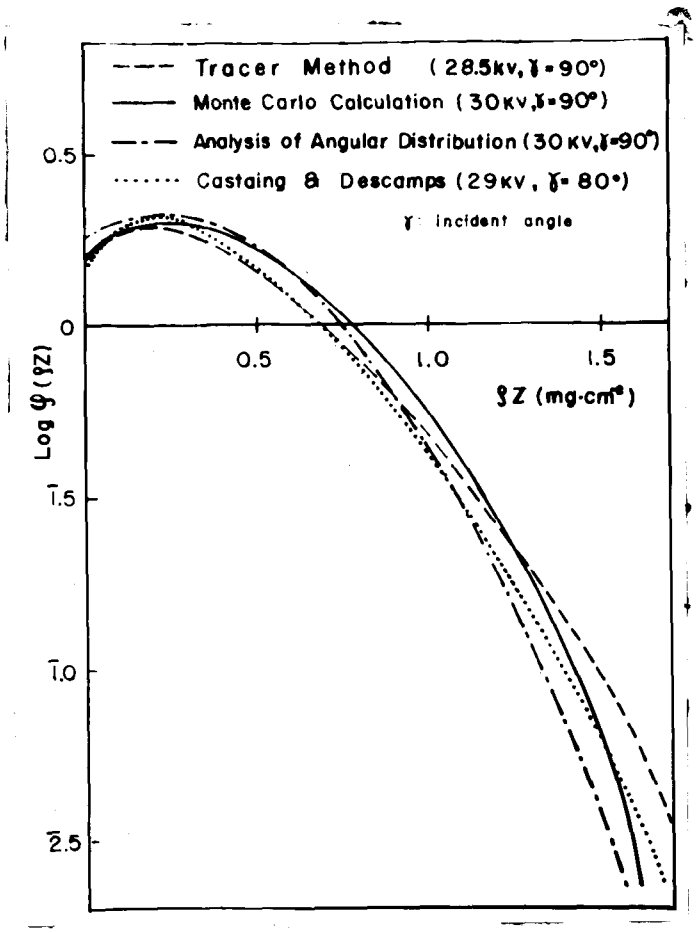


Fig. 4-28 銅の発生函数
（各方法の比較）

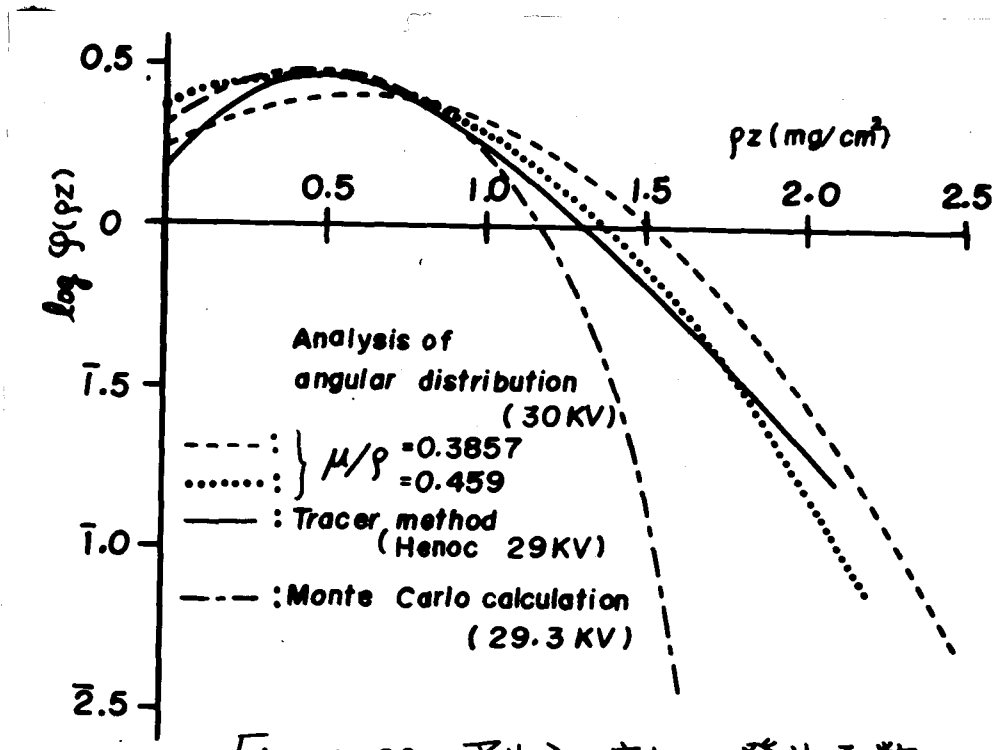


Fig. 4-29 アルミニウムの発生函数
（各方法の比較）

これらに関しては今後の大きな問題であることを指摘するに止める。

(i) アルミニウムに対するトレーサー法では、適当なトレーサーがなく、Nenicの方法では、原子番号の小さい Mg をトレーサーとして用いているため、電子の到達しないかなり深いところでも、アルミニウムの特性X線により、Mg の特性X線が励起される。この量は計算により、補正されてはいるが十分なされているかどうかは疑問である。特に対数でのプロットは、わずかの違いが大きな変化を与らすといえる。

(ii) 角度分布解析の場合、加速電圧の値は標準高抵抗の精度に依存している。ふつうこの誤差は大きい時で数%あると云われ、加速電圧が指示値より高い場合には、当然、発生函数は深く計算される。

(iii) モンテカルロ法の場合、結果は三つの要素により決まる。

ⓐ 電離確率　ⓑ 散乱角度分布　ⓒ エネルギー損失（或いは range）

ⓐの電離確率はむしろ全体の形状を決定するもので、深さ方向のX線発生分布の減衰の速さには大きな影響は与えない。ⓑの散乱角度分布が真の値よりも大きい広がりをもつ時散乱が大きくなるので侵入する深さは小さくなる。使用した分布は第3章で示したように 20 KV では実験値とかなりより一致している。ⓒの場合は、エネルギー損失が大きい時、電子の侵入する深さは小さくなる。しかし、第3章 3·2·3 で示したように extrapolated range に関しては Katz & Penfold (1952) の結果とよく一致している。

(iv) その他、結晶の方位に起因する電子の侵入深さの違い等についても検討されなければならない。

後者に関しては

先ず、加速電圧が測定値よりも高い値を有している場合、ピークの位置は深くなる。また、吸収係数の大きさが結果に影響を与える。実際、アルミニウムの吸収係数は 300 cm^2g^{-1} (Birks 1963) から、459 cm^2g^{-1} (Andrews 1938) までの実験結果があり、かなり大きな差がみられる。$\mu/\rho = 459\ cm^2g^{-1}$ の値を用いて解析を行ってみると、Fig. 4-29 に点線で示した結果が得られ、トレーサー法との一致がかなりよい。しかし、μ/ρ の値は現在でもなお十分信頼しうるものがないので更に検討を要する問題と云える。先ず、実験値にこのような大きな誤差が生ずる原因が明らかにされねばならない。

4・5　発生函数と電子のふるまい

4・5・1　電子軌道モデルから予想される発生函数

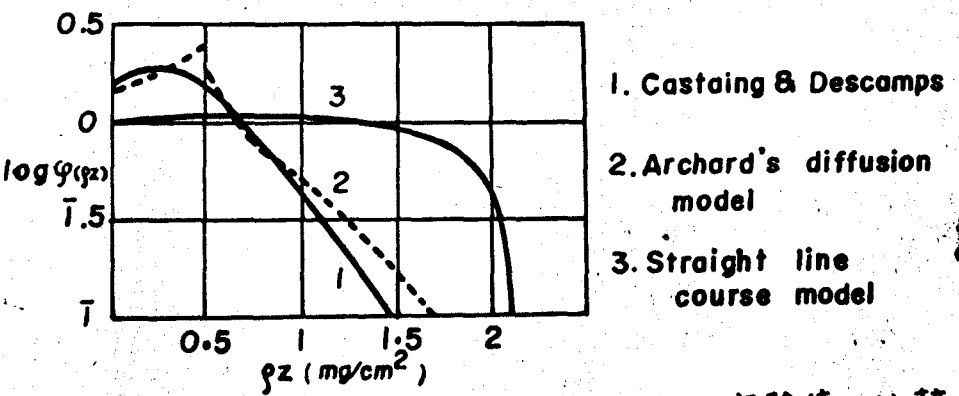


Fig. 4-30　モデルから予想される発生函数と実験値の比較
（銅元素　29 KV）

Fig. 3-1 のモデルから予想される発生函数を銅元素について、実験値と比較して Fig. 4-30 に示す（Archard 1960, Brown & Ogilvie 1964）。これらの間に明らかな差違がみられる。直線コースモデルは表面付近に生ずる強度のピークを予想することができない。Archard の diffusion model でピークを示す点は depth of complete diffusion x_d であり、平均として X線発生の地点を深く評価していると云えよう。更に、実験的に得られる x_d の値は Archard のものより大きく、この傾向は一般に著しくなる。次節においては、このような表面付近のピークに寄与するものはいかなる電子であるかを考察する。

4・5・2　depth of complete diffusion と発生函数の強度のピーク

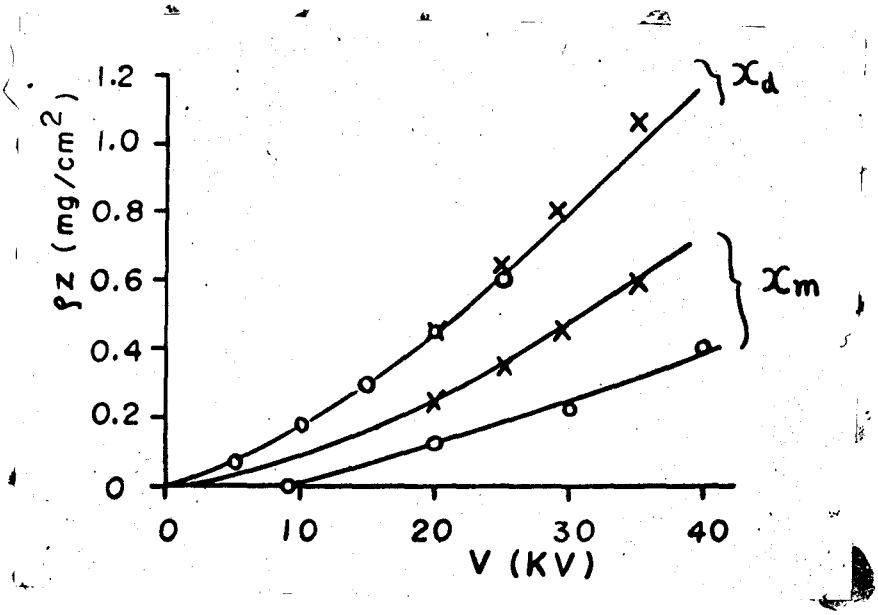


Fig. 4-31
depth of complete diffusion x_d と発生函数がピークを示す深さ x_m の加速電圧による変化
○：銅
×：アルミニウム
（x_d の 20 KV の値は Cosslett & Thomas 1964 の値，その他は 3・2・4 節から推定した値である。）

Fig. 4-31 に加速電圧 V に対する，x_d と，発生函数がピークをなす深さ x_m の変化を示した。銅に関して、x_d はほぼ $x_d = 5.62\,V^{1.45}$ に従っている。一方、x_m についてはほぼ $x_m \propto (V-9)$ と考えてよい。$(x_m - x_d)$ の関係は単純な比例関係にないということは、表面付近のピークは x_d の値、即ち、complete diffusion に達しつつある電子によって育らされるものでないと考えてよいであろう。更に、Fig. 3-10 から明らかなように、背面散乱電子の最大侵入深さはほぼ x_d にひとしく、また吸収電子については、x_d を最大侵入深さとするものが最も多いということ、しかも x_m が x_d に比べてかなり小さいということを考え合せると、以上のことが理解されるのである。

Archard の diffusion model は拡散状態を適確に表わし、しかも背面散乱電子をこの complete diffusion によって、説明しているにもかかわらず、表面付近のピークを十分に示すことができないということは backscattering は x_d までの深さで決定され、更にごく表面での backscattering がかなり多いということを全く無視している結果であるということができる。

アルミニウムに関しては、モンテカルロ計算からの推定値であるが x_m は x_d の値により近ずき、銅の場合より complete diffusion の影響を強く受けると考えられる。

以上のことは、一つの試論であって、電子のふるまいが複雑であることを考えると発生函数を単純な要素でもって説明することはむずかしいと云わねばならない。後述する EPMA の補正計算では、この背面散乱電子の試料内部における X 線発生を評価することが必要となる。筆者はこの量に関しては、まだ計算を行っていないが、モンテカルロ計算によって求めることのできるものである。

なお x_m の値を何らかの方法によって、推定しうるならば角度分布より発生函数を求める山登り法において y_1 の値の出発点が求まるわけであり，特に、他の元素に対して、このような $(V-x_m)$ 曲線等から、何らかの函数関係を見い出すことが必要であるということを指摘しておく。

第5章　結果のEPMAへの応用

EPMAは、装置としては電子顕微鏡，X線ディフラクトメーター、および金属顕微鏡の技術を総合したものであり、非破壊的に微小部分の分析を行いうることが大きな特長である。このことが、金属学における種々の問題、更には鉱物学、生物学にまで応用されるに至った大きな理由と云えよう。

最近に至って，ようやく電子照射における種々の現象がより詳細に検討され，情報を得る手段も次々に拡張されてきた。例えば、試料電流による定量分析、Luminescence による蛍光色分析、secondary electron image による分析、等が挙げられ，非常に有力な手段となりつつある。

本章では，これまでに得られた物質内における照射電子のふるまいについての考察がこのようなEPMAにおいて、どのように応用されるかを述べる。

5・1　発生函数の定量補正への応用

X線による分析には分散法と非分散法があり、自からその分析方法も異なってくる。後者は特に軽元素分析において、偉力を発揮し，前者は格子間隔の大きい結晶の作製の進歩と共に、現在 Be 近くまでの分光が可能になっている。ふつう、EPMA において用いられるのは分散法であり、試料，標準試料からの特性X線強度を比較することにより、その濃度を決定する。即ち、試料からの A 元素の特性X線強度を I_A とし，同一条件の下での A 元素の標準試料からの特性X線強度を $I_{(A)}$ とすれば、第一近似で重量パーセント濃度が次式で求められる。

$$C_A = \frac{I_A}{I_{(A)}} \qquad (5-1)$$

しかし、厳密には、この比例性は成立しない。いわゆる (i) 原子番号効果，(ii) 吸収効果，(iii) 蛍光励起効果 と呼ばれる複雑な現象を伴なうからである。以下、これらについて、簡単にふれ，前章までに得た発生函数 に関する考察がどのように応用されるかを述べる。

5・1・1　原子番号効果補正

定量分析する際には、標準試料と試料からのX線の強度を比較する。その際，両試料における電子のふるまいが同一であれば、同一条件とみなすことができるが、電子の背面散乱、侵入過程が試料の平均原子番号に依存し，同量の電子を照射してもX線発生に寄与する量は明らかに異なる。両試料の原子番号の差が著しいほど、この効果の影響が大きく、平均原子番号の差

が 10 程度になると 10 % の大きい誤差を生ずることになる。

今、図のように入射した電子が dx の距離を進む間に発生する特性X線の量子の数 dn は次式で与えられる。

$$dn = Q_K \cdot \frac{N_A \rho C_A}{A} \cdot \omega \, dx \qquad (5-2)$$

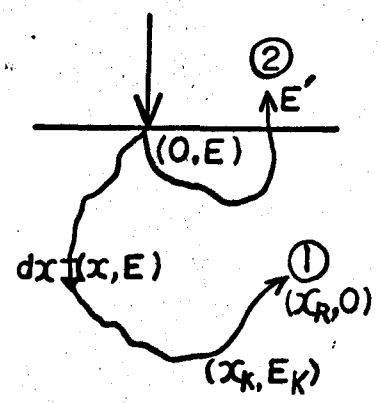


Fig.5-1 電子のふるまい

ここで

Q_K : 元素Aの電離断面積

N_A : Avogadro 数.

ρ : 試料の密度

A : 原子量

C_A : 重量パーセント

ω : fluorescence yield.

Fig. 5-1 の①のようなふるまいの電子に対しては、その全エネルギーを失うまでに励起しうる光量子の数は次式で与えられる。

$$n_A = \frac{\omega N_A C_A}{A} \int_{E_0}^{E_K} \frac{Q_K}{dE/d\rho x} dE \qquad (5-3)$$

入射した電子の何%かは②の電子の如くふるまい，励起能力を十分に持ったまま、試料から放出される。このような電子による励起の損失の割合を backscattering factor（背面散乱因子）R（<1）を導入して考慮すると次のように書くことができる。

$$n_A = \frac{\omega N_A C_A}{A} R_A \int_{E_K}^{E_0} \frac{Q_K}{S_A} dE \qquad (5-4)$$

ここで $$S_A = -\frac{dE}{d\rho x}$$

標準試料についても同様の関係が成立する。従って

$$\frac{I_A}{I_{(A)}} = \frac{n_A}{n_{(A)}} = C_A \left(\frac{R_A}{R_{(A)}}\right) \cdot \left(\frac{\int Q_K / S_A \, dE}{\int Q_K / S_{(A)} \, dE}\right) \qquad (5-5)$$

が得られる。

以上のように、原子番号効果は、侵入電子に関する項と背面散乱電子に関する項の積として，表示される。更に，背面散乱電子に関する項 $R_A / R_{(A)}$ について、次のような考察が可能である。

エネルギー E で試料表面を離れる電子が内部で励起したと考えられる光量子の数は (5-3)式で E_K を E におきかえることにより求められるものである。ここで、背面散乱電子のエネ

ルギー分布を用いて、種々のエネルギー E を有する電子を考慮し，積分を行えば背面散乱電子が試料内部で励起する光量子の数を求めることができる。即ち、励起の損失割合（$1-R$）は

$$1-R_A = \frac{\int_{W_K}^{1}\left(\frac{d\eta}{dW}\right)_A dW \int_{E_K}^{E}\frac{Q_K}{S_A}dE}{\int_{E_K}^{E_0}\frac{Q_K}{S_A}dE} \qquad (5-6)$$

となる。明らかに，このような値は 3・3・3 (ii)で示した背面散乱電子のエネルギー分布により決定され，原子番号、加速電圧の函数となる。この補正に対しては 第四章五節で述べた背面散乱電子のX線発生への寄与が大きな意味を持っていることも理解される。

原子番号効果補正は（5－5)式によりなされるが現在この値は十分正確に求めることはできないので種々の近似式が用いられている。

5・1・2　吸収効果補正

試料内部で発生した特性X線は外部で検出されるまでに吸収を受ける。試料と標準試料では (i) 発生した特性X線の強度分布が異なり，また(ii) 特性X線の吸収率が異なる結果、両試料内部で発生した真の強度を知るためには、これら両者について、補正がなされねばならない。

試料 A の発生函数を $\varphi_A(\rho z)$ とし，I_A，I'_A を夫々吸収を考えない場合のX線強度，および吸収を考慮した場合のX線強度とすると、次のように表示することができる。

$$I_A = C_A\int_0^\infty \varphi_A(\rho z)\,d\rho z$$

$$I'_A = C_A\int_0^\infty \varphi_A(\rho z)\exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\operatorname{cosec}\theta\,\rho z\right)d\rho z \qquad (5-7)$$

ここで

$$F(\chi) = \int_0^\infty \varphi_A(\rho z)\exp(-\chi\rho z)\,d\rho z \qquad (5-8)$$

$$\chi = \frac{\mu}{\rho}\operatorname{cosec}\theta$$

とおき，標準試料についても $I_{(A)}$，$I'_{(A)}$，$\varphi_{(A)}(\rho z)$ の間に同様な関係が成立するので次式を得る。

$$\frac{I'_A}{I'_{(A)}} = C_A\frac{F_A(\chi)}{F_{(A)}(\chi)} \qquad (5-9)$$

$$= \frac{I_A}{I_{(A)}}\cdot\frac{f_A(\chi)}{f_{(A)}(\chi)} \qquad (5-10)$$

但し

$$\frac{I_A}{I_{(A)}} = C_A \frac{F_A(0)}{F_{(A)}(0)} \qquad (5-11)$$

$$\frac{f_A(\chi)}{f_{(A)}(\chi)} = \frac{F_A(\chi)/F_A(0)}{F_{(A)}(\chi)/F_{(A)}(0)} \qquad (5-12)$$

(5−9)式を(5−10)式のように書きかえることにより、非常に有益な示唆が与えられる。即ち、(5−11)式は発生X線の真の強度と真の濃度の関係を示すものであり、(5−5)式で示したように原子番号効果を与えている。また、(5−10)式の $f_A(\chi)$, $f_{(A)}(\chi)$ については、内部で発生した I_A の強度が $f_A(\chi)$ の割合で弱められ、I'_A になることを示し、$f_A(\chi)$ がいわゆる吸収効果補正を行いうるものである。

前章で得られた結果を用いて、このような $f(\chi)$ の値を求めることができる。アルミニウム、銅についての結果を Fig. 5−2(a), (b) に示す。第四章三節で述べた特性X線の角度分布測定は直接 $f(\chi)$ の値を与えるものであり、銅についてはこの測定結果を、アルミニウムについては、種々の結果を比較した。

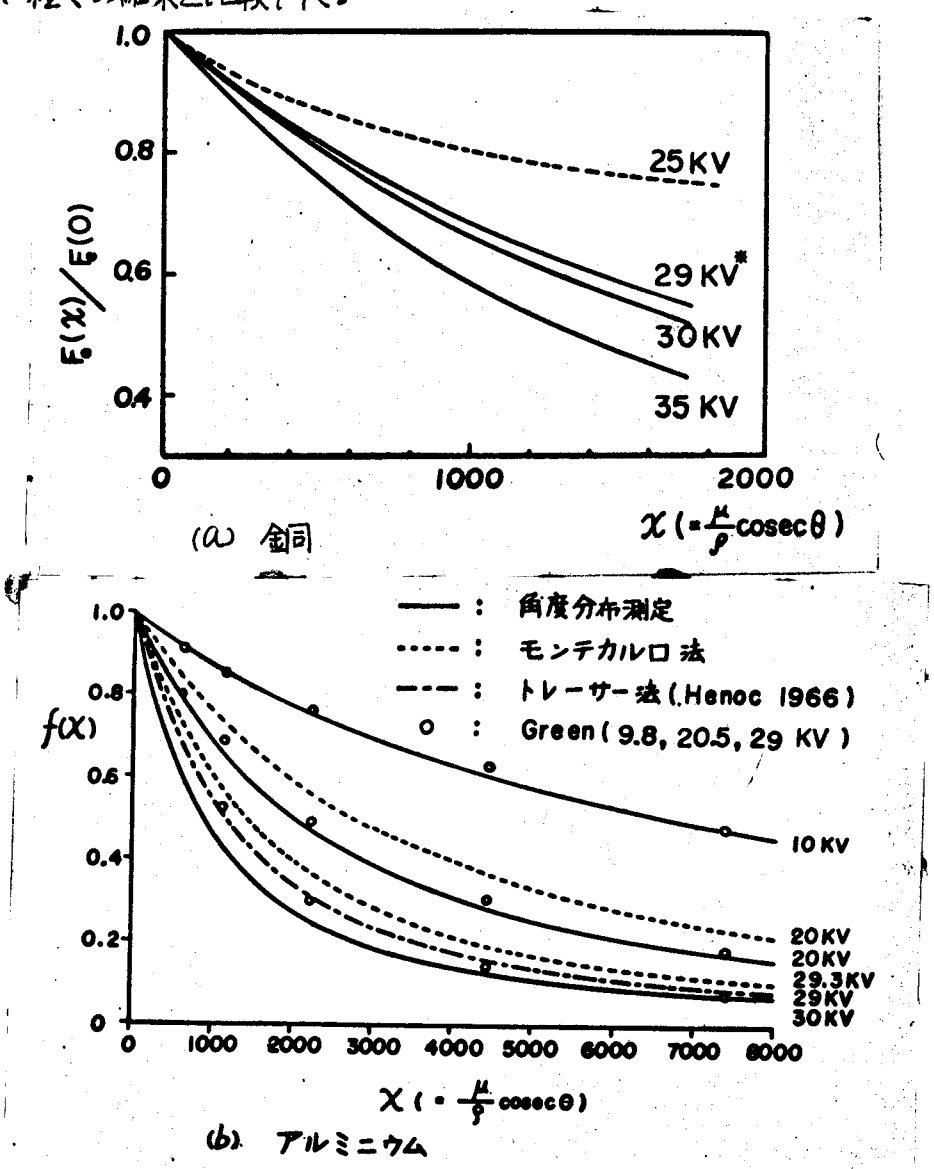


Fig. 5-2 $f(\chi)$ 曲線

5・1・3　蛍光励起効果補正.

蛍光補正は、連続X線によるものと特性X線によるものとに分けられる。前者は原子番号が30より小さい元素に対しては余り大きくならないが重い元素になるに従い、その影響は著しくなる。後者は試料を構成する他の元素の特性X線によって励起されるもので当然、軽い方の元素がこの影響を受けることになる。現在でもまだ補正法は十分に確立されていないが、得られている補正法は非常に面倒な計算を必要とする(Castaing 1951, Reed 1965 等).

以下において、電子計算機による数値計算を適用し、補正を行う。

先ず、本節では特性X線による蛍光励起効果を求めるために、著者が導き出した計算方法の原理について述べ、次節で応用する。

5・1・3・1　特性X線による蛍光励起効果.

垂直に入射した電子は x の深さで A, B 元素の特性X線を発生する。これが一次X線であり、その分布は発生函数により与えられる。更に、この深さで発生した B 元素の特性X線は y の深さで A 元素の特性X線を励起する(Fig. 5-3).

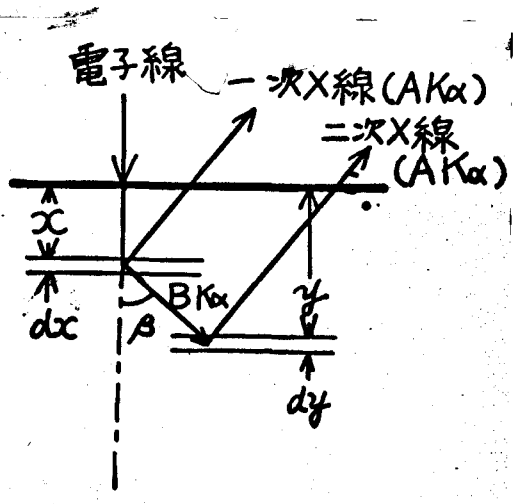


Fig. 5-3. 蛍光励起効果

A, B 両元素についての観測X線強度を I_A, I_B とし, I_A を, 一次的に発生する強度 I_{A0} と二次的に発生する強度 I_{Af} に区別すると次式のように計算される。ここで, 蛍光分析についての Sherman (1955) の取扱いをそのまま適用する。

$$I_A = I_{A0} + I_{Af} \qquad (5-13)$$

$$= C_A \int_0^\infty \varphi_A(x) \exp(-\mu_{fA} \csc\theta\, x)\, dx$$

$$+ \frac{C_A \omega (1-\frac{1}{r}) \mu_{AB} C_B}{2} \int_0^\infty \varphi_B(x) dx \int_0^\infty \exp(-\mu_{fA} \csc\theta\, y) dy \int_1^\infty \exp(-\mu_{fB} |x-y| z)/z\, dz$$

$$I_B = C_B \int_0^\infty \varphi_B(x) \exp(-\mu_{fB} \csc\theta\, x)\, dx$$

ここで　C_A, C_B :　試料中の A, B 各元素の濃度

$\varphi_A(x)$, $\varphi_B(x)$:　A, B 各元素に対する発生函数.

θ :　X線取り出し角

ω : fluorescence yield

r : jumping ratio

$\mu_{fj} = C_A \mu_{Aj} + C_B \mu_{Bj}$ $(j = A, B)$

μ_{Aj}, μ_{Bj} : j元素の特性X線の，A，B 各元素の標準試料中における質量吸収係数．

5・1・4 応用例

第4章で決定された発生函数を EPMA定量補正に応用する。

(i) 実験

用いた試料は Fe−Ni 系合金でいずれも 1200°C の温度で一時間加熱した後、水焼き入れした。試料の化学分析値を Table 5−1に示す。いずれも 1 % 前後の S, Mg 等の不純物を含む。試料はエメリーペーパーで粗研摩の後、バフ研摩で鏡面に仕上げた。マイクロビッカースで硬度測定を行い，試料の均一性（偏析の影響等）を確めた。

試料番号	化学分析値	
	Fe	Ni
60	0.200	0.788
86	0.555	0.441
C	0.844	0.148

Table 5-1 試料の重量濃度

JXA-3 XMA を用い，以下のような条件で実験を行った。

加速電圧 30 KV

試料電流 0.44 μA（Fe standard の時）

X線強度 約 7×10^5 cpm（Fe standard）

X線取り出し角 15°

分光結晶 LiF

スペクトロメータースリット巾 300 μ

カウンター電圧 1600 volt

S/N = 330（Fe standard）

(ii) 測定結果

測定結果を Table 5−2に示す。化学分析値は試料全体の平均の濃度を与えるものであり、数 μm^3 程度の小さな領域の分析結果を与える EPMA の結果とは厳密には比較できない。

Table 5−2 測定結果

試料番号	MAによる測定値	
	Fe	Ni
60	0.241	0.707
86	0.600	0.335
C	0.855	0.099

これらの測定値は，統計変動による標準偏差が，10^4 カウント以上の測定により、1 % 以内に押

えられ，強度の場所による変化は 0.5 %程度となっているので、カウンターの不感時間等を考慮するとほぼ 2 %前後の誤差をもつと考えられる。

(iii) 検量線

原子番号効果、吸収効果、蛍光励起効果を考慮して Ni-Fe 二元合金について、濃度と相対強度比（観測値の強度比）の関係（検量線）を求めた。原子番号効果補正は Poole & Thomas（1962）の方法を採用し、吸収効果補正および蛍光励起効果補正は（5-13）式を用いて、数値積分して行った。この際，発生函数として前章で得られた銅に対する結果を用いた。

Ni-Fe では試料と標準試料の平均原子番号は大きな差はなく，連続X線による indirect production の大きさは両者ではほぼ等しく、大きな誤差とはならないのでこの影響は考えない。

Ni，Fe およびこれらの合金の発生函数として，銅の発生函数を用いたが Ni, Fe の原子番号は夫々28，26 で共に Cu の 29 に近く，また発生函数は原子番号により、余り大きな変化を示さないことから、十分な近似であると考えられる。

Fig. 5-4 に検量線を与え、実験値と比較する。同時に Ziebold & Ogilvie（1963）の実験値を示す。但し、彼等の実験条件は 30 KV，$\theta = 15.5°$ である。実験精度、実験条件などを考慮すると十分よい結果が得られているものと思われる。

用いたデータは以下の通りである。

吸収係数は Heinrich（1966）の表から採用した。

fluorescence yield $\omega_{Fe} = 0.30$ ， jumping ratio $= 1/8$

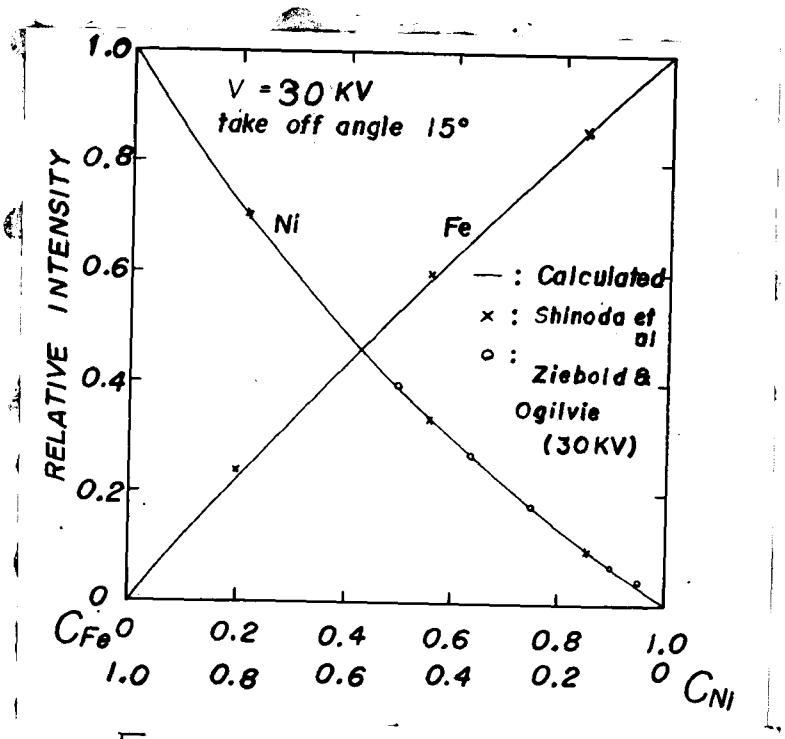


Fig. 5-4 Fe-Ni 合金の検量線

5・2　その他の応用

EPMA は性質上、電子探針を有らす電子幾何光学系とX線分光のためのスペクトロメーター系の二つに大別される。前者は、試料の元素および化合物　等の分布に関する分解能　を決定し、後者は、分析精度および S/N を与えるものである。これらの性質に関して　、従来、知られていることは、

X線発生源については

電子線の加速電圧を上げると、X線強度は増加するけれどもX線の発生する範囲が大きくなり、分解能が悪くなること。

スペクトロメーター系については（修士課程卒業論文：昭和39年）

スリット巾に対するX線強度と波長分解能の関係は相反する性質、即ち、統計変動による影響（誤差）を少なくしようとして、スリット巾を大きくしてX線強度を増そうとすると分解能が悪くなる性質をもつこと。

である。以下、X線発生源について、若干の考察を行ってみる。

5・2・1　X線源の大きさ、

X線源の大きさを決定するものは、電子の侵入、拡散の大きさであり，同加速電圧の下では軽元素の方が大きいことはいうまでもない。この電子の拡散状態は蛍光物質に電子を照射し、蛍光を観察すれば直視することが可能であり（Ehrenberg & King 1963），この電子線に関するデータより、X線源の大きさを大体推定することができる。しかし、Kα線のようなエネルギーの高いものでは、電子線の拡散より，やや小さく考えねばならぬし，また原子番号が30より大きい重い元素では連続X線による励起が著しくなり、X線源の大きさは電子線の拡散から推定されるものより更に大きくなるであろう。電子線の拡散の形状について、この様に全体を概観しうるのは，このような実験のみによってであり、X線については少なくとEPMAのエネルギー範囲では同様な実験はおこなわれたことはない。EPMA における定量分析の補正は深さ方向の分布だけで大半が解決され，またX線の spot size ともいうべき横方向の分布は発生函数から大体の大きさが推定されるということから、余り主力が注がれなかったのも当然の事と云えよう。

(i)　まず、発生函数を用いて、深さ方向の分解能ともいうべきものが加速電圧および原子番号にどのように依存しているかを調べてみる。Fig. 5−5 は表面から任意の深さ x までに発生するX線強度の全体に対する割合を示したもので、発生函数を $\varphi(x)$ とすれば

$$\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x)\,dx \qquad (5-14)$$

で与えられるものである。

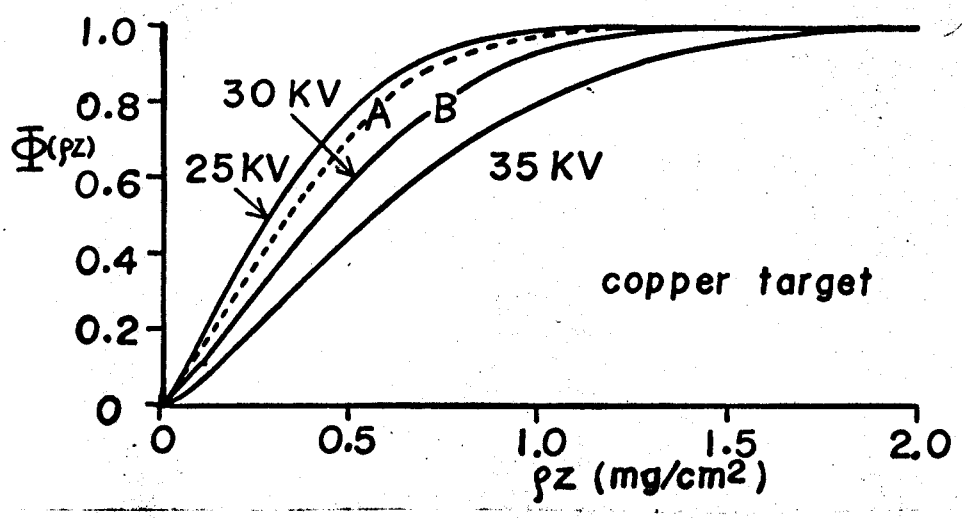


Fig.5-5 任意の深さまでに発生するX線強度の全体に対する割合

X線発生の量が90 %を占める深さは 35, 30, 25 KV と下るに従い、ほぼ 70 % ずつ減少している。実際には、これに吸収効果が加わり、深い部分からの強度の寄与は小さくなり、Φ(χ)の曲線の立ち上がりは更に大きくなる。Ⓑの値に吸収を考慮したⒶの曲線がこの値を示しており、取り出し角が小さいほど EPMA の X-ray image のコントラストがよいということは従来いわれてきたことであるが、このような吸収効果によるものである。

(ii) 次に、志水、篠田(1965)によって、得られた横方向の分布を用いて全体の形状を推定する。Fig. 5-6に銅元素に対する spot size を加速電圧に対して、プロットした。これらの値は electron probe を knife edge で横切っていった時に観測されるX線強度をもとに以下のような仮定で得られたものである。

仮定

① 電子ビームの強度分布はガウス分布で表わされる。

② 電子ビームの通路を横切る楔型試料の函数表示として、step function が用いられる。

③ 一点に垂直入射した電子によって発生するX線の横方向の分布はガウス分布をなす。

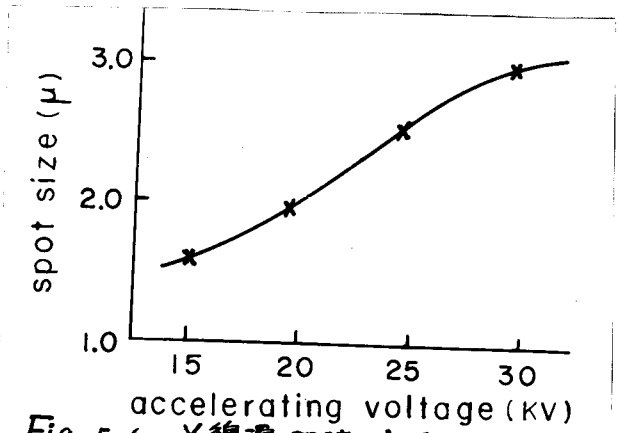


Fig. 5-6 X線源 spot size の加速電圧による変化(銅元素)

連続X線による indirect production は差し引かれていないが、銅の場合 10％程度であり，横方向の広がりに余り大きな影響を与えない。

以上の結果をもとにX線源の形状について考察を行う。

ガウス型の強度分布を有する electron probe に対して、X線源の横方向の分布および深さ方向の分布は共にガウス型で与えられ，しかも、全体の形はこれらの積で与えられると仮定する（Wittry 1958）。

即ち、

$$F(x,y,z) = F(z)\cdot F(x,y) \qquad (5\cdot 15)$$

$$= A\exp -a(z-z_0)^2 \exp -b(x^2+y^2)$$

従って、x，y に関する積分は $F(z)$ 即ち，発生函数を与えるので $z=0$ とおくことにより、発生函数の $\varphi(0)$ の値を定めることができる。

即ち

$$[F(z)]_{z=0} = \left[\int F(x,y,z)\,dx\,dy\right]_{z=0}$$

$$= \varphi(0)$$

により、A の値が決定される。

$$\frac{A\pi}{b} = \varphi(0) \qquad \therefore\ A = \frac{b\,\varphi(0)}{\pi} \qquad (5\text{-}16)$$

logarithmic scale でプロットを行う。但し $y=0$ とおく。

$$\log F(x,y,z) = \log A - \left[a(z-z_0)^2 + bx^2\right]\log e \qquad (5\text{-}17)$$

Fig. 5-7 の右側に強度の contour を示し、左側に

$$F(x,0,z) = \frac{1}{e}\left[F(x,0,z)\text{の値の最大値}\right]$$

となる点の contour を与えている。

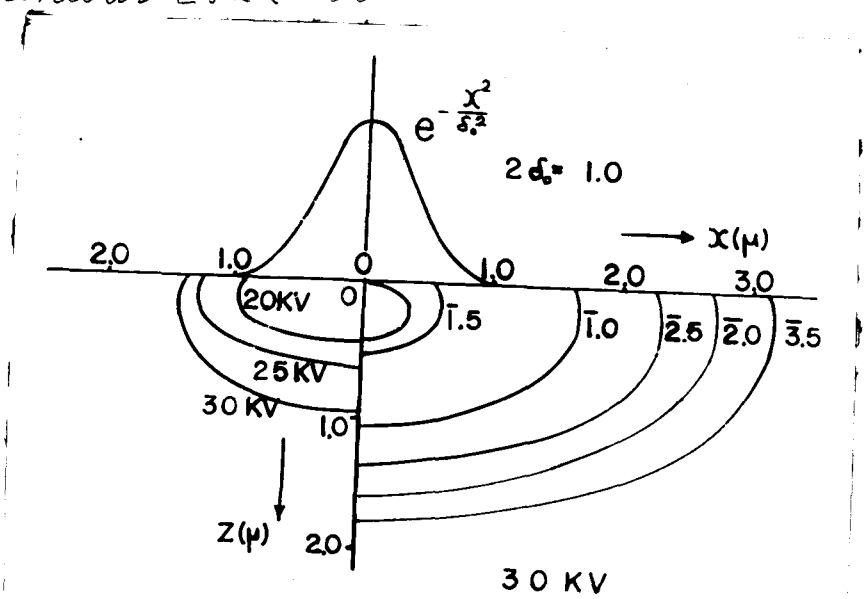


Fig. 5-7

X線源の形状

励起される領域の加速電圧による相対的変化をみるため、

$$F(x,y,z) = \frac{1}{e}\left[F(x,y,z)\text{の最大値}\right]$$

で決められる contour によって作られる体積を計算する。結果を Table 5-3 に示す。

30KVから、20％程度の加速電圧の減少は分析領域をほぼ半分に減ずる。

このような事実は"electron probe の spot size を小さくしようとするよりは、むしろ加速電圧を下げる方が diffused X-ray source の spot size はより顕著な減少を示す"という事実（志水、篠田 1965）を明確にするものである。

加速電圧	分析領域の大きさ
20 KV	1.38 μm^3
25	2.97
30	5.56

Table 5-3 分析領域の大きさの加速電圧による変化

5・2・2 試料電流による分析

試料電流によって、分析を行おうとする試みは最近特に注目されてきたもので、照射電子の吸収率は、試料の平均原子番号のみに依存するという事実に立脚したものである。

Fig. 5-8 に吸収率 r と平均原子番号 $\bar{Z}$ の関係を示す。

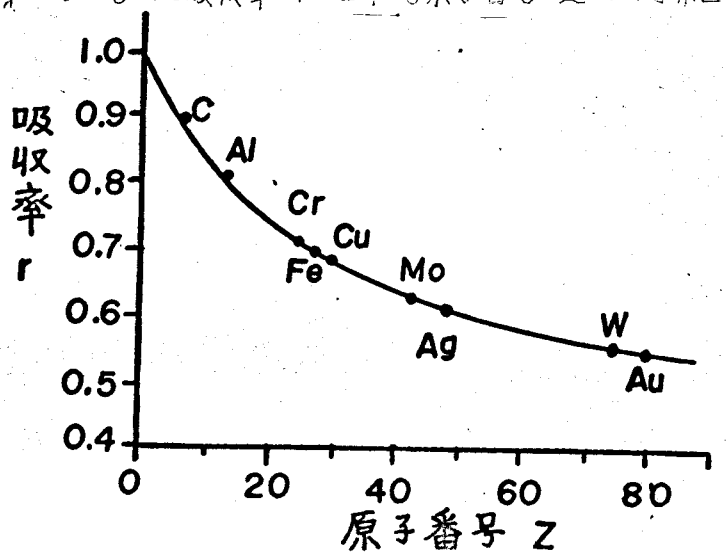


Fig. 5-8
吸収率の原子番号による変化

r と $\bar{Z}$ の間には線型関係は存在しないが二元系合金の場合には r を測定することにより Fig. 5-8 より、対応する $\bar{Z}$ を求め、あらかじめ得られている Z_A, Z_B を用いて、次式のように計算できる。

$$\bar{Z} = C_A Z_A + C_B Z_B \qquad (5\text{-}18)$$

試料電流法によって得られる精度はかなり高いことが知られている。しかし、測定条件が、

大きな影響を与らし、背面散乱電子が装置の一部で反射され、再び試料に戻ってくるなどの面倒な問題が附随する。また、secondary electron に対する配慮、試料面の平滑さ、等細かい注意が必要である。Z_A, Z_B が非常に接近している場合には、結晶型等による影響が無視できないので現在では定量が困難である。他方、連続X線による蛍光励起効果等が顕著になり、X線強度に対する補正が困難な場合（重い元素では特に影響が大きい）にはその偉力を発揮することができる。また、X線分析に比べて分解能がよい等の利点を有している。この点については、次節で述べる。

5·2·3　試料電流による分析の分解能

既述したように、モンテカルロ計算は、物質内における電子のふるまいの諸現象を提示してくれるので非常に有益である。

すでに、Fig. 3-10に背面散乱電子と吸収電子の各々について、その最大侵入深さを与えた。背面散乱される電子の最大侵入深さは x_d であり、電子の背面散乱される割合は x_d までの試料の平均原子番号によって決定される。

従って

吸収電子流 ＝ 入射電子流 － 背面散乱電子流

の関係（但し二次電子は考えない）より、吸収電子流の分解能は深さ x_d までの部分を構成する元素によって決定されるということができる。X線の発生領域に比べて、かなり小さいことは明らかである。X線について検討した（5-14）式と同様の考察を背面散乱電子について行う。Fig. 3-10に示した背面散乱電子についての結果を用いて、Fig. 5-9に示す結果を得る。fractional backscattering と呼ばれるものに相当する。図から、90 % になるのは X 線では 0.92μm であり、backscattering では 0.61μm である。深さ方向のみについての結果であるが、仮に Archard のモデルを用いて推定するならば分析される範囲の体積は銅 30 KV で約5倍の違いがある。このような事実は実験によっても確められており（Shinoda et al 1966）、高い分解能を必要とする実験においてはX線法を併用することにより更に精度の高い分析が可能となる。

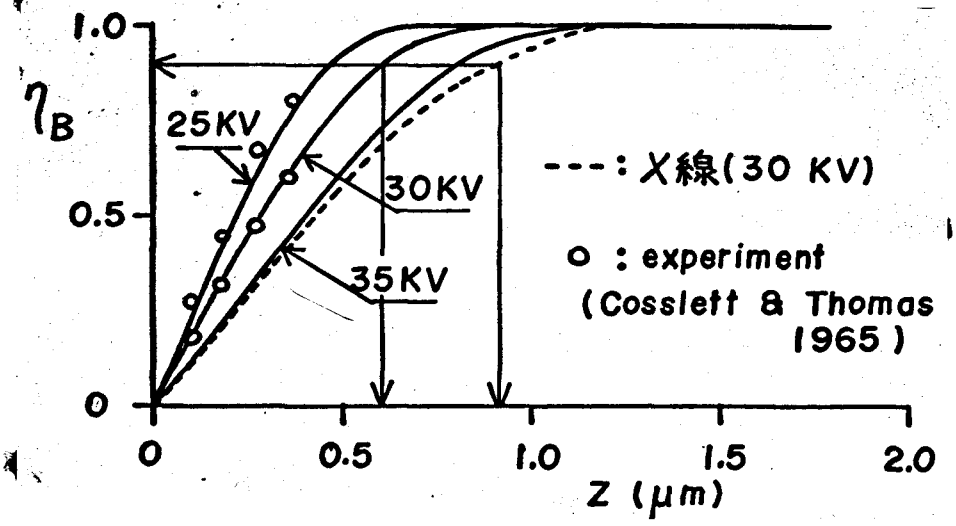


Fig. 5-9
Fractional backscattering
η_B

第6章　総括

本論文の要点は次のようにまとめることができる。

第2章においては

(1) 先ず、物質内部における電子のふるまいを決定づける stopping power を range の立場から検討を行った。range に関して、理論と実験を比較する上の注意を述べ、比較の結果、Bethe の energy loss law が EPMA のエネルギー領域でも十分適用しうることを確認した。

(2) Transport equation を small angle scattering の仮定で解き、depth of complete diffusion の概念を与えた Bethe et al の理論を述べ、次いで infinite and homogeneous medium の仮定の下で得られた Lewis の解は、Transport equation を用いずに得られた Goudsmit & Saunderson の解を与えることができることを述べ、equal total path length という非現実的な場合に厳密な取扱いとなるこれらの理論が次章のモンテカルロ計算において、そのまま適用しうることを示唆した。

第3章においては、第2章に述べた理論に基ずき、モンテカルロ計算を遂行した。

(1) 電子の軌道に関する種々のモデルを対比し、モンテカルロ計算におけるモデルでは、極端な簡単化による諸々の欠点を除くことができることを示した。

(2) モンテカルロ計算では

(i) 散乱角度分布

(ii) エネルギー損失

(iii) ステップの長さ

が与えられればよく、散乱角度分布に関しては、Lewis（或いは Goudsmit & Saunderson）の multiple scattering の取扱いが採用された。その際、single scattering cross section として screened Rutherford type のものが用いられた。ここで、screening parameter β は実験データとの比較から選ばれた。銅元素に対して、20 KV の場合、$\beta = 2.52 \times 10^{-3}$ が妥当である。この値に対して、計算された角度分布は実験値とよく一致することがわかった。

計算結果は次の通りである。

(3) 背面散乱係数 η については、実験値とかなりよい一致を示している。また、加速電

圧に対する constancy が認められる。

(4) 背面散乱電子のエネルギー分布についても十分な結果が得られた。銅元素の場合には、アルミニウムに比べ、大部分は入射電子に近い大きいエネルギーを有している。原子番号が大きくなると large angle and single scattering の寄与が大きいことを示している。

(5) 電子の透過率を求め、実験値と比較した。この結果より求めた extrapolated range は、アルミニウムの場合実験値とよく一致した。

(6) depth of complete diffusion に関係した興味ある事実が得られた。即ち、入射電子を、その物質内におけるふるまいの性格上から、背面散乱電子と吸収電子に区別して取扱うならば、背面散乱電子に関してはその最大侵入深さは depth of complete diffusion を示し、また、吸収電子に関しては depth of complete diffusion をその最大侵入深さとする電子が最も多いという事実が明らかにされた。最大侵入深さに至った電子は、入射方向から十分に偏向していると考えることができ、このような電子のふるまいは拡散現象を示すものである。

第4章は

(i) トレーサー法

(ii) モンテカルロ法

(iii) 角度分布解析による方法

によって、アルミニウム，銅についての特性X線の発生函数を決定した。

(1) トレーサー法によって得られた銅の発生函数は、夫々 52.5°，15° の取り出し角の場合に得られた結果に殆んど差はなかった。

(2) 銅の発生函数が種々の加速電圧に対して求められた。

(3) トレーサー法で重要な役割を果たす蒸着膜作製に関し、若干の考察が行われた。

(a) 亜鉛の蒸着膜作製に，preevaporation によって nucleus をつくる技術を導入し、亜鉛の metallic thin layer を容易に得ることができた。

(b) 亜鉛、銅に関し、X線強度の測定により、その蒸着密度が検討され，亜鉛ではブロックの場合の 70 % 程度になることがあるということ、銅の場合はブロックのものと殆んど変りないということがわかった。

(4) モンテカルロ法から得られた発生函数は、銅元素の場合、トレーサー法から得られたものとかなりよく一致する。

(5) 特性X線の強度の角度分布を解析することにより、発生函数が求められた。

(a) Kirkpatrick & Nare によって用いられた連立方程式を解く方法は高い測

定精度を必要とし、不安安な解が得られることが多く、事実上十分な手段ではない。

(b) Kirkpatrick & Nare により用いられた発生函数の函数表示を用い、最小自乗法が適用された。ある未知数の係数 H を定数と、とることにより、線型で扱うことができた。H をパラメータとして変化させれば常に安定な解を得ることができることがわかった。しかし、その精度はデータの精度に依存するものである。

(c) 十分な測定精度が得られない場合でも、ガウス分布のような簡単な函数型を用いて steepest ascent method による optimization を適用すればデータの精度不足を補うことが可能である。出発点になる値はトレーサー法の結果と最小自乗法の結果をもとに決定された。

(6) 三つの方法によって得られた結果を比較した。銅については、トレーサー法で得られた Castaing & Descamps の値ともよく一致する。アルミニウムの場合にはかなり大きな差違が生じた。この差違が生ずる原因について若干の考察を行った。特に、角度分布解析の結果は、吸収係数 $\mu/\rho = 0.3857\ cm^2/mg$ ではピークになる深さが大きすぎ、$\mu/\rho = 0.459\ cm^2/mg$ とするとかなりよい一致を示したので、吸収係数の値につき、再検討の必要があることを明らかにした。加速電圧の精度についても当然考慮されなければならない。また、モンテカルロ法の結果は、他の結果に比べて、強度の減衰が遅いがピークとなる位置は殆んど一致している。

(7) 電子軌道の直線コースモデル、Archard のモデルから予想される発生函数とトレーサー法の結果を比較し、表面付近の強度分布のピークは complete diffusion の状態に達した電子によるよりは、むしろ背面散乱電子の寄与が大であることを推定しうる根拠を示した。

第5章では、前章までに得られた結果を用い、実際に EPMA の定量補正に応用した。

(1) 先ず、定量分析における原子番号効果補正は背面散乱因子と吸収因子の積で与えられ、前者の計算には背面散乱電子のエネルギー分布が必要となること。吸収効果補正では精度の高い発生函数が要求されること、また蛍光効果補正でも発生函数が用いられること等について、詳述した。第4章の結果を用いて、吸収効果補正を与える $f(\chi)$ 函数を求めた。

(2) 求めた発生函数を NiFe の二元合金の定量分析に応用したところ、満足すべき結果が得られた。

(3) 発生函数を用いて、深さ ρz までの累積強度を各加速電圧について求め、EPMA における X-ray scanning image のコントラストとの関係を述べた。

(4) 志水、篠田により得られた横方向の広がりを用いて、X-ray source の形状を求めた。ここで、分布はガウス型を用いて、横方向と縦方向の積で表わせると仮定した。

(5) 試料電流による分析法について述べ、分解能が X線法より秀れていることを明らかにした。

謝辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学教室において、篠田軍治教授の指導の下で行ったものである。

研究遂行上、終始懇切な御指導をいただいた篠田軍治教授に厚くお礼申し上げます。

また、終始有益な御助言、御討論をいただいた加藤益助教授、ドイツ留学中の志水隆一博士をはじめ、応用物理学の諸先生に深く感謝致します。

川辺秀昭助教授、梅野正隆氏にも何かとお世話いただいた。厚くお礼申し上げます。

参考文献

Andrews, C.L., 1938, Phy. Rev., 54, 994.

Archard, G.D., 1960, X-ray Microscopy and X-ray Microanalysis (Amsterdam: Elsevier), p.331.

———, 1961, J. Appl. Phys., 32. 1505.

Bethe, H.A., 1930, Ann. Phys., Lpz., 5, 325.

———, 1933, Handb. d. Phys., 24, 519 (Berlin: Springer)

———, 1953, Phys. Rev., 15, 1256.

Bethe, H.A., Rose, M.E. and Smith, L.P., 1938, Proc. Amer. Phil. Soc., 78, 573.

Berger, M.J., 1963, Methods in Computational Physics, Vol. 1, Eds. B. Adler, S. Fernbach and M. Rotenberg (New York: Academic Press).

Birkhoff, R.D., 1958, Handb. d. Phys., 34, 135 (Berlin: Springer).

Birks, L.S., 1963, Electron Probe Microanalysis, Appendix 3, Interscience Publishers.

Bishop, H.E., 1965, Proc. Phys. Soc., 85, 855.

———, 1965, The 4th Intern. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis (Paris).

Bloch, F., 1933, Z. Physik, 81, 363.

Bothe, W., 1929, Z. Phys. 54, 161.

Brooks, S.H., 1959, Operations Research, 7, 430.

Brown, D.B. and Ogilvie, R.E., 1964, J. Appl. Phys. 35, 2793.

Buch, R.C., 1962. Numerishe Mathematik, 4, 177.

Burkhalter, P.G., 1965, Bureau of mines report of investigations, 6681.

Castaing, R., 1951, Thesis, University of Paris, publ. O.N.E.R.A., No. 55.

Castaing, R., 1960, Advances in Electronics and Electron Physics, 13, 317 (New York, London: Academic Press).

Castaing, R. and Descamps, J., 1955, J. Phys. Radium, 16, 304.

Compton, A.H. and Allison, S.K., 1935, X-rays in Theory and Experiment, (Van Nostrand, New York).
Cosslett, V.E. and Thomas, R.N., 1964. Brit. J. Appl. Phys., 15, 235.
———, 15, 883.
———, 15, 1283.
——— 1965, Brit. J. Appl. Phys., 16, 779.
Crocket, J.B. and Chernoff, H., 1955, Pacific Journal of Mathematics, 5, 33.
Davey, L.G.. 1914. Phys. Rev., 4, 217.
Davis, B., 1918, Phys. Rev., 11, 433.
Dickinson, A.W., 1964, ACM 19th National Conference, Philadelphia, Pa., Aug. 25~27.
Ehrenberg, W. and King, D.E.N., 1963, Proc. Phys. Soc., 81, 751.
Glocker, R., 1938, Z. Naturforsch., A3, 147.
Goudsmit, S. and Saunderson, T.L., 1940. Phys. Rev., 57, 24.
Green, M., 1963, Proc. Phys. Soc., 82, 204.
———, 1964, Proc. Phys. Soc., 83, 435.
Ham, W.R., 1910, Phys. Rev., 30, 1.
Hanson, H.P. and Salem, S.E., 1961. Phys. Rev., 124, 16.
Heinrich, K.F.J., 1966, The Electron Microprobe, eds. T.D. Mckinley, K.F.J. Heinrich and D.B. Wittry (John Wiley & Sons).
Henoc, J., 1966, J. de Microscope, 5, 122.
Jahnke, E. and Emde, F., 1945, Table of Functions (Dover publications, New York, 1945).
Kaspaul, A.F. and E.E., 1964, Vac. Symp. Trans., 422.
Katz, L. and Penfold, A.S., 1952, Rev. Mod. Phys., 24, 28.
Kirkpatrick, P. and Hare, D.G., 1934, Phys. Rev., 46, 831.
Kulchitsky, L.A. and Latyshev, G.D., 1942, Phys. Rev., 61, 254.
Kulenkampff, H. and Spyra, W., 1954, Z. Phys., 137, 416.
Leiss, J.E., Penner, S. and Robinson, C.S., 1957, Phys. Rev., 107, 1544.
Lenard, P., 1895, Ann. Phys., Lpz., 56, 255.
———, 1903, Ann. Phys. Lpz., 12, 449.

Lenz, F., 1954, Z. Naturforsch., 9a, 185.
Lewis, H.W., 1950, Phys. Rev., 78, 526.
Livingston, M.S. and Bethe, H.A., 1937. Rev. Mod. Phys., 9, 263.
Metchnik, V. and Tomlin, S.G., 1963, Proc. Phys. Soc., 81, 956.
宮武修, 中山隆 著, 1963, モンテカルロ法 (日刊工業新聞社)
Molière, G., 1947, Z. Naturforsch., 2a, 133.
———, 1948, Z. Naturforsch., 3a, 78.
Mott, N.F. and Massey, H.S.W., 1949. The Theory of Atomic Collisions (Oxford: Clarendon Press)
Motz, J.W., Olsen Naaken and Koch, H.W., 1964, Rev. Mod. Phys. 36, 881.
Nigam, B.P., Sundareson, M.K., and Ta-You Wu, 1959, Phys. Rev., 115, 491.
Perkins, J.F., 1962, Phys. Rev., 126, 1781.
Perlman, H.S., 1961, Proc. Phys. Soc., 76, 623.
Pockman, L.T., Webster, P.L., Kirkpatrick, P. and Harworth, K., 1947, Phys. Rev., 71, 330.
Poole, D.M. and Thomas, P.M., 1962, J. Inst. Metals, 90, 228.
Rose, M.E., 1940, Phys. Rev., 58, 90.
Schonland, B.F.J., 1923, Proc. Roy. Soc. A, 104, 235.
Sherman, , 1955, Spectro-chemica Acta, 7, 283.
Shimizu, R. and Shinoda, G., 1964, Technol. Repts. Osaka Univ., 14, 897.
Sidei, T., Higashimura, T. and Kinoshita, K., 1957, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 19, 22.
Snyder, H.S. and Scott, W.T., 1949, Phys. Rev., 76, 220.
Spencer, L.V., 1955, Phys. Rev., 98, 1597.
Sweeney, M., Seebold, R.E. and Birks, L.S., 1960, J. Appl. Phys., 31, 1061.
Thomas, R.N., 1961, Ph.D. Thesis, University of Cambridge.
Wang, M.C. and Guth, E., 1951, Phys. Rev., 84, 1092.
Webster, D.L. and Hennings, A.E., 1923, Phys. Rev., 21, 301.
Wentzel, G., 1927, Z. Phys., 40, 590.

Whiddington, R., 1912, Proc. Roy. Soc. A, 86, 365.
, 1914, Proc. Roy. Soc. A, 89, 554.
Wilson, R., 1941, Phys. Rev., 60. 749.
Worthington, C.R. and Tomlin, S.G., 1956, Proc. Phys. Soc., 69 401.
Ziebold, T.O. and Ogilvie, R.E., 1963, Analyt. Chem., 35, 621.